

Si_{1-x}Gex混晶半導体の凝固現象に関する研究

著者	高倉 元気
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19620号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00132991

Si_{1-x}Ge_x 混晶半導体の凝固現象に関する研究

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

高倉元気

令和 2 年

目次

研究の概要	1
1. 背景	2
1.1 結晶材料	2
1.2 結晶成長	3
1.3 融液成長の駆動力	4
1.4 融液からの核形成・核形成頻度	5
1.5 結晶の成長形	8
1.6 ファセット面とラフ面	9
1.7 半導体材料	10
1.8 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体	10
1.9 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体バルク結晶の応用例	11
1.10 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体バルク結晶の成長方法	12
1.11 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体バルク結晶成長における問題点	13
1.12 合金の急凝固組織	15
1.13 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の融液成長メカニズム	15
1.13.1 固液界面不安定化	15
1.13.2 半導体のデンドライト成長	18
1.14 本研究の目的	20
2. 実験方法	22
2.1 原料の洗浄方法	22
2.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの結晶成長過程のその場観察法	23
2.3 SEM-EBSP 装置による方位解析用試料の準備	25
2.4 SEM-EBSP 装置による方位解析	25
3. 結果と考察	26
3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程における多結晶組織の形成過程	26
3.1.1 実験方法	26
3.1.2 実験結果	27
3.1.2.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 融液からの凝固組織	27

3.1.2.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 融液からの凝固過程の直接観察	28
3.1.3 考察	36
3.1.3.1 急冷凝固過程における再融解現象の考察	36
3.1.4 まとめ	44
3.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長	45
3.2.1 実験方法	45
3.2.2 実験結果	46
3.2.2.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライトの直接観察	46
3.2.2.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライトの成長速度	51
3.2.2.3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライト結晶の成長方位と双晶界面の間隔	56
3.2.3 考察	63
3.2.3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶デンドライトの成長メカニズム	63
3.2.4 まとめ	66
3.3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化	67
3.3.1 実験方法	67
3.3.2 実験結果	68
3.3.2.1 固液界面形状変化の直接観察	68
3.3.2.2 固液界面形状変化と結晶成長速度	72
3.3.3 考察	76
3.3.3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶における固液界面不安定化	76
3.3.4 まとめ	80
4. 総括	81
4.1 本研究のまとめ	81
4.1.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程における多結晶組織の形成過程	81
4.1.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長	81
4.1.3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化	82
4.2 本研究の結論	83
4.3 今後の展望	84
参考文献	86
謝辞	89
論文リスト	90

研究の概要

本研究は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体を研究対象として、全率固溶型混晶半導体の凝固現象に関する基礎的な理解を深化させるために実施した。

結晶材料は、建造物、輸送機、情報通信機器、集積回路など、身の回りの多くのデバイスに利用されてきた。現在でも、デバイスの高性能化・高機能化を目指して、新たな結晶材料の創製や既存の結晶材料の高品質化の研究が盛んに行われている。結晶材料を作製する手法には、気相成長法、融液成長法、溶液成長法および固相成長法があるが、大容量の結晶材料を作製するためには、融液成長法が最も適している。

現在、LSI や太陽電池など多くの半導体デバイスで利用されている材料は Si の結晶材料であるが、例えば、トランジスタの高性能化や太陽電池の高効率化を目指して Si に第二成分を添加してバンド構造や電子移動度などを制御する試みが多く行われている。Si-Ge 系は全率固溶型状態図を有しており、広い範囲で格子定数やバンドギャップを制御することが可能である。従って、従来、チョクラルスキー法などにより、高品質な大型バルク結晶を作製することに注力されてきた。一方、融液が結晶化する“凝固過程”を直接観察してメカニズムを解明するといった研究がほとんど行われておらず、組織形成や結晶成長メカニズムに関する基礎的知見が不足している。

そこで本研究では、全率固溶型混晶半導体である $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体を研究対象として、1)凝固過程における結晶化メカニズム、2)デンドライト成長メカニズム、および3)固液界面不安定化メカニズムを明らかにすることを目的として、“その場” 観察実験により各現象を詳細に調べた。

1. 背景

1.1 結晶材料

結晶とは、物質を構成する原子や分子が規則正しく配列した固体のことである。雪や氷は最も身近な結晶であるが、現代の人類社会においては多種多様な結晶材料が様々な機器に利用されている。建造物や輸送機などの構造材料として利用される金属合金や、情報通信機器や半導体集積回路などの機能材料として利用される半導体の多くは結晶材料である。

結晶には単結晶と多結晶がある。単結晶とは、図 1-1 左図に模式的に示したように、結晶のどの部分を切り取っても同じ原子配列を有している結晶のことである。一方、多結晶は、図 1-1 右図のように、結晶粒界で囲まれた部分（結晶粒）は 1 つの単結晶であるが、粒界を跨いだ隣の結晶粒とは原子の配列が異なっている。つまり、様々な原子配列を有する単結晶がつながって 1 つの結晶を構成しているものが多結晶である。一般的に、構造材料として利用される金属合金材料は多結晶がほとんどであり、半導体デバイスに利用される半導体材料は単結晶が多い。構造材料では強度や延性といった機械的特性が重要視される場合が多く、多結晶だけに存在する結晶欠陥である結晶粒界が強度や延性の向上に寄与するため[1, 2]、多結晶材料が広く用いられている。一方、半導体デバイスでは、電子や正孔などのキャリアの移動度や拡散長といった電子・電気的特性が重要視される場合が多く、この場合は結晶粒界がキャリアの再結合サイトとなるため結晶粒界が存在しない単結晶が用いられる場合が多い。しかしながら、実用太陽電池においては、単結晶太陽電池と多結晶太陽電池は同程度利用されており[3]、半導体材料においても多結晶の用途が広がりつつある。また、多結晶では、結晶粒のサイズによって特性が大きく異なるため、ナノサイズの結晶粒径を有する多結晶や数センチサイズの結晶粒径を有する多結晶など、目的や用途によって所望される多結晶組織は多様である。

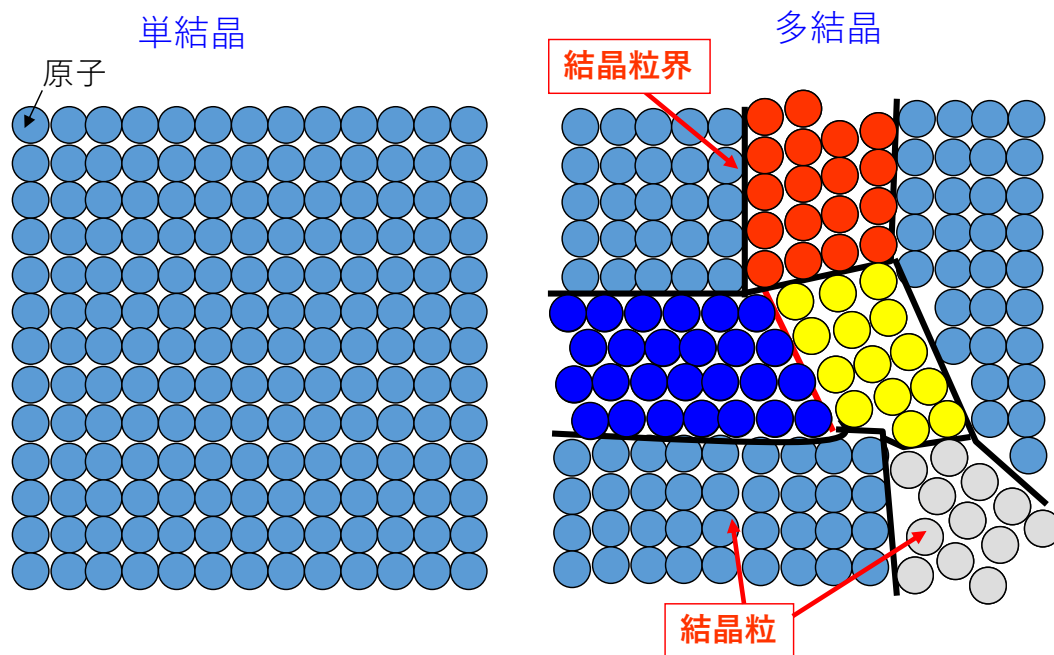


図 1-1 単結晶と多結晶の模式図。

1.2 結晶成長

結晶成長の種類は、図 1-2 に模式的に示すように、気相成長、液相成長および固相成長に大きく分けられる。また、液相成長には溶液成長と融液成長がある。溶液成長は、溶媒と溶質が混ざった液相から、溶質成分のみの結晶を成長させる方法である。一方、融液成長とは、液相を構成する全ての成分から構成される結晶を成長させる方法である。固相成長は、ある固相から別の固相を析出させて多相材料を作製するような場合に利用される方法である。一般的に、気相成長は基板の上に薄膜結晶を作製する場合に用いられ、液相成長はバルク結晶を作製する際に利用される。本研究で対象とするのは融液成長である。融液成長は、溶媒を用いないため溶液成長よりも大型のバルク結晶を作製するのに適している。液相が結晶化する現象は“凝固”現象であるので、融液から一方向に結晶成長させる場合、“一方向成長”あるいは“一方向凝固”という言葉が用いられる。

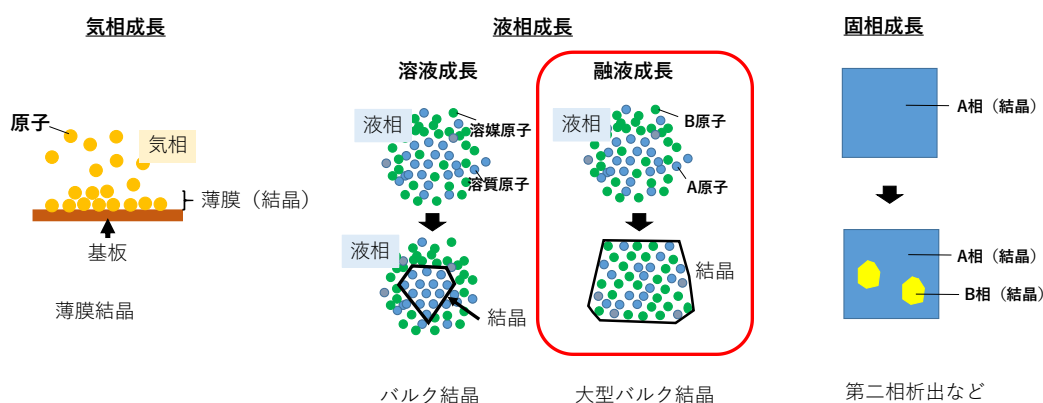


図 1-2 結晶成長の種類。

1.3 融液成長の駆動力

単成分の融液（液相）から結晶（固相）が成長する時の駆動力について説明する。図 1-3 は化学ポテンシャル (μ) の温度 (T) 依存性を模式的に示した図である。各相の曲線は $\mu = h - Ts$ (h ; 比エンタルピー、 s ; 比エントロピー) の関係式で描かれる。液相の曲線と固相の曲線が交差する点が融点 (T_M) である。融点以上では液相の化学ポテンシャルの方が固相の化学ポテンシャルよりも小さく、温度を下げていくと両相の化学ポテンシャルが融点で等しくなる。融点では、 $\mu_s(P, T_M) = \mu_l(P, T_M)$ （添え字の s と l は固相および液相を表す。 P は圧力。）であるので二相共存が可能となる。ただし、融液状態から温度を下げていった場合、融点では駆動力がないため結晶は成長することができない。したがって、実際には、融点より温度が下がった過冷却融液が形成される。温度が T の過冷却融液においては、固相の化学ポテンシャルの方が液相の化学ポテンシャルより小さくなり、この時の両相の化学ポテンシャルの差、 $\Delta\mu = \mu_l(P, T) - \mu_s(P, T)$ 、が結晶化の駆動力となる。また、融点近傍においては、図 1-3 より、結晶化の駆動力は過冷却度 (ΔT) を用いて、 $\Delta\mu \approx (\Delta h / T_M) \cdot \Delta T$ と書くことができ、過冷却度が大きいほど結晶化の駆動力が大きくなることがわかる。

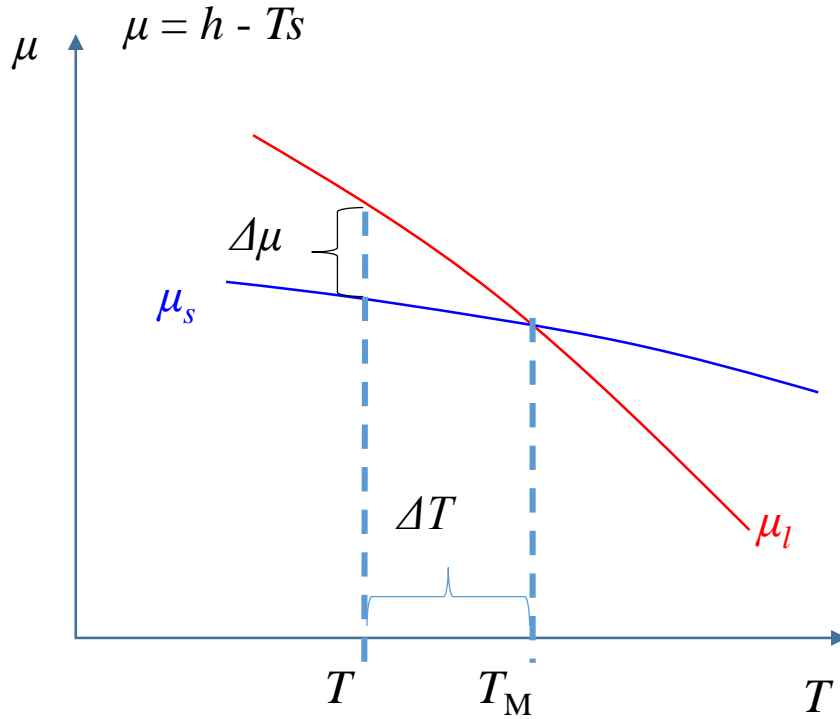


図 1-3 単成分物質の液相と固相の化学ポテンシャルの温度依存性。

1.4 融液からの核形成・核形成頻度

図 1-4 に示すように、融液から結晶成長する際、最初に結晶核が形成され、この結晶核が成長することにより結晶粒が大きくなる。結晶核が形成されるときに障壁となるエネルギーは、ヘルムホルツの自由エネルギー (F) を用いると、

$$\Delta F = -(P_s - P)V_s + \gamma A \quad (1-1)$$

のように表される。ここで、 P_s は結晶核内の圧力、 P は融液の圧力、 V_s は結晶核の体積、 γ は固液界面エネルギー密度、および、 A は固液界面の面積である。また、結晶核の内外での圧力差は、

$$P_s - P = \frac{\mu_l(T, P) - \mu_s(T, P)}{v_s} = \frac{\Delta\mu(T, P)}{v_s} \quad (1-2)$$

と表すことができ[4]、(1-2) 式を (1-1) 式に代入すると、

$$\Delta F = -\Delta\mu V_s / v_s + \gamma A \quad (1-3)$$

となる。 $\Delta\mu$ は結晶核と液相の化学ポテンシャル差であり v_s は結晶核の比体積 (1 原子当たりの体積) である。(1-3) 式から、核形成時のエネルギー障壁は、核形成による化学ポテンシャルの利得 (右辺第一項) と核形成によって生じる固液界面の形成によるエネルギー増加 (右辺第二項) のせめぎあいにより決まることがわかる。今、結晶核の形状を簡単のために半径 R をもつ球体であると仮定すると、 $V_s = 4\pi R^3/3$, $A = 4\pi R^2$ となる。これを (1-3) 式に代入すると、臨界核半径 R_c は $\partial\Delta F/\partial R=0$ より (1-4) 式のように書くことができる。

$$R_c = 2v_s\gamma/\Delta\mu \quad (1-4)$$

また、(1-4)式と (1-3) 式より、臨界核形成の自由エネルギー ΔF_c は、

$$\Delta F_c = (16\pi v_s^2 \gamma^3)/3\Delta\mu^2 \quad (1-5)$$

が得られる。球体の結晶核が形成した場合の結晶核の半径と系の自由エネルギーの関係を図 1-5 に示す。

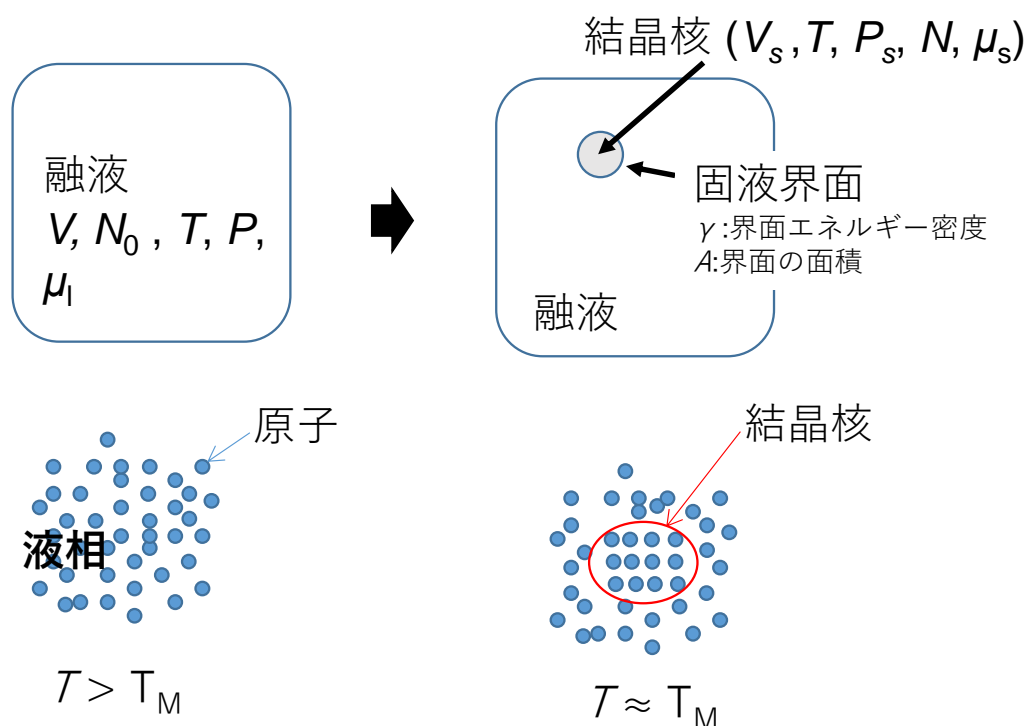


図 1-4 融液から結晶核が形成されるとき の 模式図。

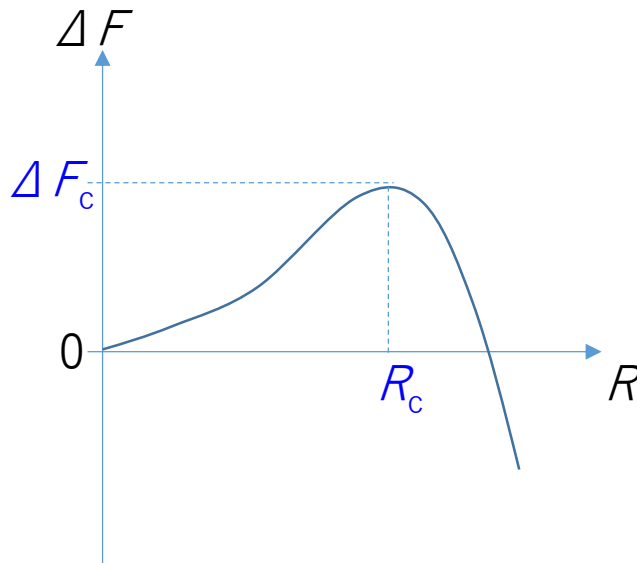


図 1-5 結晶核形成時のエネルギー障壁 (ΔF_c) と臨界核半径(R_c)。

これまでは、熱力学的に融液からの核形成における自由エネルギー変化について説明してきた。図 1-5 からわかるように、仮に臨界核半径 R_c より小さい半径を持つ結晶核が形成した場合、この結晶核が成長するとエネルギーが増加する方向に反応が進むことになり、熱力学の法則に反する。つまり、臨界核半径よりも大きな結晶核が発生した時のみ、その結晶核が成長することができる。融液中の微視的状态を考慮すると、熱揺らぎにより様々な大きさの結晶核が形成されることが可能となる。今、単位時間、単位体積中にできる結晶核の個数を核形成頻度 (J_n) と呼ぶことにする。核形成頻度は、熱揺らぎによって臨界核の状態が実現する確率に比例すると考えられ、(1-6) 式で表すことができる。

$$J_n = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{k_B T}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{v_s^2 \gamma^3}{\Delta \mu^2 k_B T}\right) \quad (1-6)$$

(1-6) 式より、結晶化の駆動力が大きいくほど核形成頻度が大きくなることがわかる。実際の凝固実験においては、通常、融液を冷やす速度（冷却速度）が大きくなるほど過冷却度が大きくなり、核形成頻度が増加し微細な結晶粒を有する多結晶が得られることになる。

1.5 結晶の成長形

過冷却融液から結晶核が形成された後、結晶が成長する。結晶が成長しているときの形状を成長形（Growth shape）といい、平衡状態の結晶の形である平衡形（Equilibrium shape）と区別する必要がある。実際の凝固においては、融液の温度は連続的に冷却させるため、我々が観察できる形状は成長形のみである。結晶の成長形は、面方位による成長速度の異方性によって決定される。図 1-6 に 2 つの例を模式的に示す。成長速度の異方性がない場合、結晶は当方的に成長するので、図 1-6 の上図に示すように球形の結晶が形状を保ったまま大きく成長する。一方、成長速度の異方性が大きな物質・材料では多面体状の結晶が成長する。図 1-6 の下図に示すように、初期の結晶が黒線で表した面と赤線で表した面で囲まれた形状をとっており、赤線で表した面の成長速度 V_1 の方が、黒線で表した面の成長速度 V_2 よりも大きいとする。結晶成長が進むと、成長速度の大きな赤線で表した面の面積が減少していき、最終的にこの面は結晶表面から消えてしまう。このように、結晶の成長形は、成長カイネティクスによって決定される形状であり成長速度の遅い面で囲まれた形状となることが分かる。一般的に、結晶中には様々な結晶欠陥が含まれており、また、融液中には成分の濃度分布が少なからずある。これらも成長カイネティクスに大きく及ぼす要因であり、樹枝状結晶（デンドライト結晶）や針状結晶が出来る要因となる。

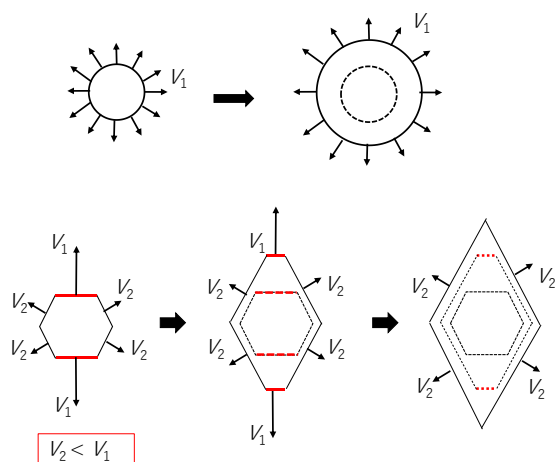


図 1-6 結晶の成長形。成長速度が当方的の場合（上）と異方性がある場合（下）。

1.6 ファセット面とラフ面

結晶成長のカイネティクスに影響を及ぼす要因の一つとして、固液界面における結晶成長面の原子配列が挙げられる。固液界面はの結晶側の成長面は、原子の配列によって、ファセット面とラフ面に分類することができる。ファセット面とは、図 1-7 に模式的に示すように、原子レベルで平坦な固液界面のことであり、ラフ面とは、原子レベルで乱れた固液界面のことをいう。どちらの界面をとるかは、Jackson によって熱力学的考察がなされており[5]、Jackson パラメータと呼ばれる α 値が $\alpha > 2$ を満たす場合にその面は原子レベルで平坦な方が乱れた界面よりもエネルギーが低く、ファセット面となる。逆に $\alpha < 2$ となる面は、原子的に乱れた方がエネルギーが低くなり、その面はラフ面となる。 α 値は (1-7) 式で表される。

$$\alpha = (L/k_B T_m)(\eta/\nu) \quad (1-7)$$

ここで、 L は結晶化の際の内部エネルギー変化、 η は液相の原子が結晶表面に吸着する際の吸着原子と結晶の間の最近接原子数、 ν は結晶内における最近接原子数である。例えば、ダイヤモンド構造を有する Si では、 $\{111\}$ 面のみが $\alpha > 2$ となりファセット面となるが、他の面はラフ面となる。ほとんどの金属は $\alpha > 2$ となる面が存在せず、すべての面がラフ面となる。ただし、Jackson の計算は、あくまで熱力学的な平衡条件を仮定して導かれたものであり、実際の結晶成長（非平衡状態）における固液界面の原子状態が Jackson の基準では説明できない場合もある。上述した Si においては、様々な実験結果から $\{111\}$ 面がファセット面となることが知られている。また、図 1-7 左図に示すように、マイクロメートルスケールで平坦な固液界面が形成されていても、原子レベルでは乱れている可能性があるため注意が必要である。

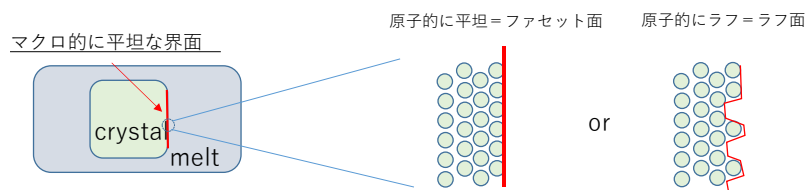


図 1-7 固液界面の形状（ファセット面とラフ面）。

1.7 半導体材料

半導体材料を、単位格子に占める構成元素の配置の仕方で分類すると、単成分半導体材料、混晶半導体材料、化合物半導体材料に大別できる。単成分半導体材料は、Si や Ge のように、1 つの成分からなる材料である。混晶半導体は、主成分に他の元素を固溶させた半導体材料であり、各元素が単位格子中で占める格子サイトは決まっていない。また、化合物半導体は、2 成分以上の元素から構成され、混晶半導体のようにそれぞれの元素がランダムな格子位置に配置するのではなく、各元素が単位格子中の決まった格子サイトを占めている。

1.8 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体

Si と Ge はIV族半導体でありダイヤモンド型の結晶構造を有する。両元素を構成元素とする $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶は、図 1-8 の Si-Ge 二元系状態図[6]に示されるように、すべての割合で Si と Ge が固溶体を形成する全率固溶体型の状態図を有する。したがって、図 1-9 に示すように、ダイヤモンド構造の格子位置に Si と Ge がランダムに配置した構造をとる。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の格子定数は、Vegard 則 [7][8]に従って変化し、Si と Ge の格子定数(Si : 0.357nm、Ge : 0.357nm)の間の値をとる。また、バンドギャップも組成に依存して、Si と Ge (Si : 1.11eV、Ge : 0.67eV)の間の値をとる。純 Si の融点は 1414°C で、純 Ge の融点は 938°C である。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

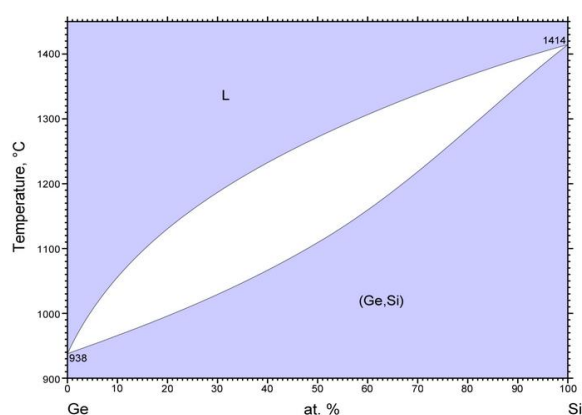


図 1-8 Si-Ge 二元系状態図[6]。

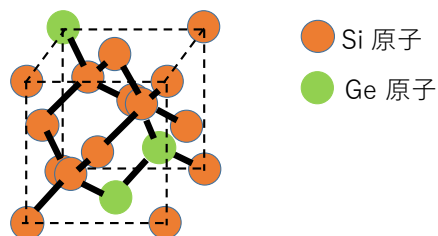


図 1-9 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の単位格子。

混晶の融点は、図 1-8 の状態図中の液相線に沿って変化する。

また、液相から凝固させて結晶化させた場合、平衡状態においては、結晶の組成は固相線に沿って変化する。例えば、図 1-10 に示すように、Si と Ge を 50at% ずつ混合させた融液（平均融液組成 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ ）を連続して冷却する場合、融点直下の温度においては、 $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ の組成を有する結晶が出現する。温度が 1200°C では $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$ の組成を有する結晶が出現し、 1110°C で完全に結晶化する。 1110°C 以下の温度で十分長い時間熱処理を施せば、結晶の組成は $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ となる。Si の原子半径（ 1.11\AA ）と Ge の原子半径（ 1.25\AA ）に差があるため[9]、両元素がランダムな格子位置に入ると格子ひずみが生じる。

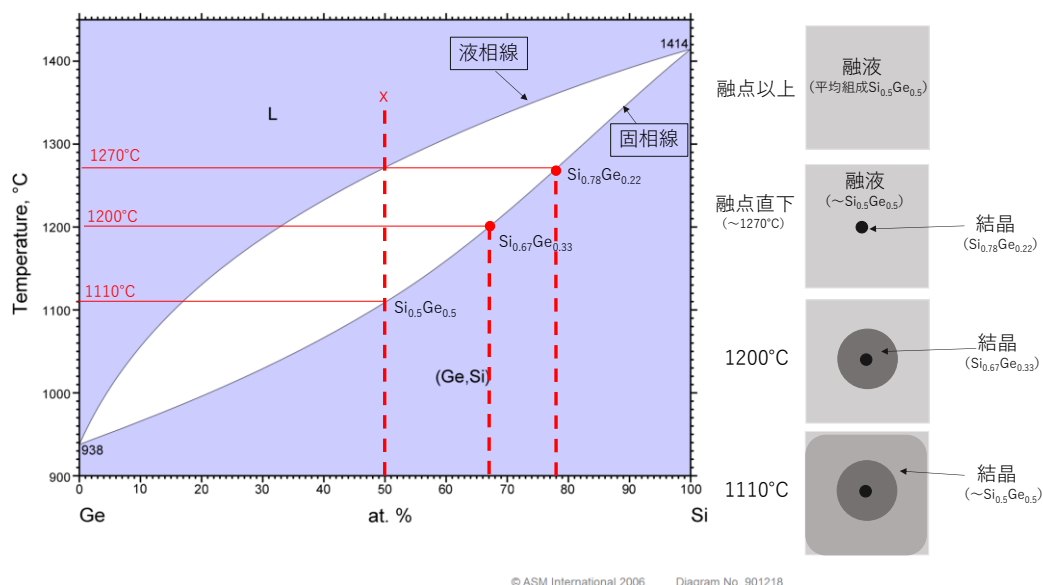


図 1-10 状態図から予測される初期組成 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 融液からの凝固過程。

1.9 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体バルク結晶の応用例

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体は、組成によって格子定数やバンドギャップを制御できるため、機能性材料として様々な応用が期待されている。半導体デバイスにおいては、基板上に $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜をエピタキシャル成長させて用いる場合や、逆に、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶を薄膜成長用の基板として用いる場合がある。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バ

バルク結晶のみをデバイスとして利用する例もある。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の薄膜成長に関する研究は非常に多く行われているが、本論文では、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶の凝固/融液成長を研究対象としているため、以下、バルク結晶の応用例について紹介する。

トランジスタの微細化・高集積化のため、ひずみ Si トランジスタの開発が盛んに行われてきた[10]。基板として格子定数の大きな $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶を用い、その上に格子定数の小さな Si 薄膜を成長させる方法も、その一例である[11, 12]。ひずみの導入により、無ひずみ Si に比べて電子移動度が 2 倍以上に増大する例も報告されている[13, 14]。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶を太陽電池に利用することも試みられている[15]。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ のバンドギャップが Si に比較して大きいため、太陽電池基板として利用することで、Si より長波長の光を吸収できるようになるという報告もある[16]。Ge リッチ側の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶はガンマ線や中性子線の集光レンズとして応用されている[17, 18]。さらに、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶は高温での熱電特性が優れるため[19]、熱電材料としての研究も盛んに行われている[20, 21]。

1.10 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体バルク結晶の成長方法

1960 年代に、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の格子定数や密度などの基本物性を調べるために、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶の成長が Dismukes らによって行われている [22]。当時の研究は、フローティングゾーン(FZ)法が主であり、単結晶を得るための成長条件が研究された。1990 年代に、ヘテロ接合デバイスの発展により、格子定数、バンドギャップを制御可能な基板として、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶が注目され、それ以降、様々な結晶成長の試みが成されている[11]。

実用面で $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶を薄膜成長用の基板として用いるには、高い結晶性を有する単結晶が必要であり、さらに、マイクロメートルサイズでの組成均一化が求められる。大型バルク結晶を作製するためには、液相（融液）からの結晶成長が有用である。したがって、チョクラルスキー(CZ)法[23-26]やブリッジマン法[27]、フローティングゾーン (FZ) 法 [28, 29]、トラベリングヒータ (THM) 法などの溶質補給法[30-33]等の方法で大型 SiGe バルク単結晶の成長が試みられている。しかしながら、これらの手法における単結晶の成長において、Ge また

は Si 組成が数原子パーセントの Si-rich 側や Ge-rich 側では良好な単結晶が得られているが、その中間の領域では単結晶の成長が極端に難しくなる[24, 34]。これは、結晶成長の過程で多結晶化、組成的過冷却によるセル成長、結晶粒の生成等が起こるためである。したがって、これらの現象の基礎的メカニズムの理解が求められている。

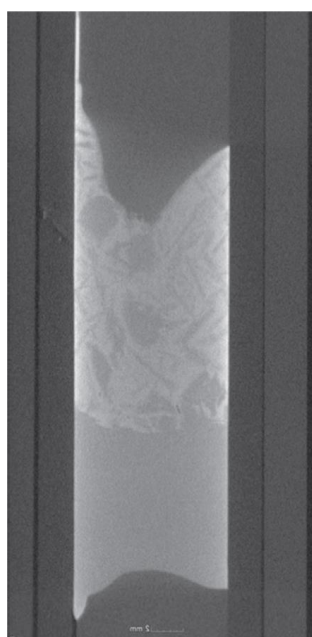
また、熱電素子用の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク結晶は多結晶が用いられている。熱電性能指数 (ZT) は、 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ (σ は電気伝導度、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率) で表されるが、多結晶では、結晶粒界においてフォノンの散乱が起きるため熱伝導率が減少し熱電材料の性能指数が増加するためである[35, 36]。熱電素子用のバルク多結晶は、ボールミリング法などで粉末状の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 粒子を作製し、これを焼結することによって作製されている[37]。一方、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク多結晶を融液から作製した例は、ブリッジマン法により太陽電池用 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク多結晶を作製したもの[38]以外は報告がない。太陽電池用のバルク多結晶は、結晶粒界密度を低減させるために非常に遅い成長速度 (0.2mm/min) で一方向成長させている[38]。しかしながら、熱電材料では、粒径を細かくして粒界密度を増加させたほうがよく、このような微細粒組織を有する多結晶を融液からの結晶成長で得るためには、急冷凝固をする必要がある。これまでに、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液を急冷凝固させた例は報告されていないため、この方法で微細粒組織が得られるかどうかは不明である。

1.11 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体バルク結晶成長における問題点

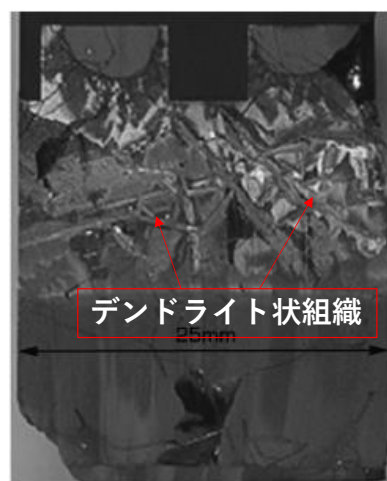
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク単結晶の成長において、最も問題となるのは、結晶成長の途中で多結晶化あるいはセル状組織が形成することである。図 1-11 に結晶成長過程における多結晶化の例を示す[39, 40]。また、図 1-8 の状態図からわかるように、平衡状態で融液から温度を下げて結晶成長を行った場合、温度の低下とともに結晶の組成が変化してしまうため、均一組成のバルク結晶を得ることが困難である。多結晶化やセル状組織の形成は、固液界面における組成的過冷却の影響が

考えられているが、実際の固液界面でどのようにセル状組織が形成されるのか、また、組成によって固液界面現象がどのように変化するのかなど、結晶成長の基礎的な観点から不明な点が多く残されている。これは、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の融点が 1000°C 以上の高温であるため、固液界面現象を実験的に明らかにすることが困難であるためである。

また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク多結晶の融液成長に関しては、これまで研究例がほとんどないため、固液界面不安定化現象やデンドライト成長など結晶成長の基礎的な現象に関する知見が不足している。また、急冷凝固組織がどのような組織となるかもよくわかっていない。



(K. Kinoshita et al.,
J. Crystal Growth 417 (2015) 31.)



(N. Armour and S. Dost, J. Crystal Growth 401 (2014) 753.)

図 1-11 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク単結晶の成長過程における多結晶化の例[39, 40]。

1.12 合金の急冷凝固組織

一般的に、金属合金においては結晶粒が微細なほど材料の強度が大きくなるため[41, 42]、微細な凝固組織を得るための研究は非常に多く行われている。融液からの凝固過程においては、核形成頻度 (I^s) と過冷却度 (ΔT) の間に次の関係がある[43]。

$$I^s \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right) \quad (1-8)$$

$$\Delta G_n = \frac{16\pi\sigma^3 T_E^2}{3\Delta H_f^2 \Delta T^2}. \quad (1-9)$$

(1-8) および (1-9) 式より、過冷却度が大きくなれば核形成頻度が増加するため、融液を急冷することにより微細粒組織が得られる。実際に、Fe-Co[44], Al-Zr[45], Ni-C[46], Cu-Ni[47]合金などで、融液を急冷凝固させることにより微細な結晶粒を有する多結晶組織が形成されている。一方、半導体材料においては、急冷凝固組織に関する研究はほとんど行われていない。

1.13 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の融液成長メカニズム

1.13.1 固液界面不安定化

一般的に、合金あるいは混晶の固液界面でセル状組織が形成される原因は、固液界面不安定化現象によると考えられている。この現象は、Mullins と Sekerka によって理論的に初めて取り扱われた[48]。固液界面不安定化現象について、図 1-12 で定性的に説明する。ここでは、簡単のため、結晶化の駆動力が過冷却度のみの単成分系について考える。結晶が一方向に成長している際、平坦な固液界面には、温度揺らぎや組成揺らぎにより固液界面自体にも揺らぎが発生する。この時、固液界面の温度勾配が正（融液側の温度が結晶側の温度より高い）の場合、固液界面の揺らぎの先端の温度は揺らぎの谷の温度よりも高いため、結晶化の駆動力である過冷却度（融点と実際の温度の差）が揺らぎの谷の方が大きく、成長速度も大きくなるため、揺らぎの谷の部分が先端に追いつき平坦な界面が維

持される。一方、固液界面の温度勾配が負の場合は、揺らぎの先端の過冷却度の方が揺らぎの谷よりも大きくなるため、揺らぎの先端が成長していき、セル状組織が形成される。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のような 2 成分系では、温度だけで決まる過冷却度ではなく、組成分布に依存した組成的過冷却の影響により揺らぎが成長すると考えられる。これまで、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶においては、Ge-rich 側の組成で計算機シミュレーションによりセル状組織の形成が報告されている[17]。また、当グループにおいては、Si リッチ組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 単結晶の融液成長過程を直接観察することによって、図 1-13 に示すように、Si-rich 側の組成において、セル状組織の形成を直接観察することに成功している[49]。一般的に、2 成分の固溶体において、組成的過冷却が発生する条件は(1-10)式で表される。

$$\frac{G_L}{V} < -\frac{m_L C_1}{k D_L} (1 - k) \quad (1-10)$$

G_L は液相側の温度勾配、 V は成長速度、 m_L は状態図の液相性の勾配、 C_1 は濃度、 k は平衡分配係数、 D_L は融液中の拡散係数である。左辺が右辺より小さくなる場合、結晶成長界面前方の融液に組成的過冷却領域が存在し、セル状組織が形成される。実際、Si-rich 側組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 単結晶の固液界面不安定化に関する研究では、(1-10) 式の条件により不安定化が発現することが確認されている[49]。

一方、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 多結晶の固液界面不安定化現象を観察した例はない。最近、当グループでは純 Si 多結晶の固液界面不安定化現象を直接観察し、結晶粒界が固液界面不安定化の起源となることが観察され、これにより、固液界面不安定化が発現する臨界成長速度が純 Si 単結晶の場合よりも低くなることが示された[50]。半導体多結晶の融液成長メカニズムの研究は、まだほとんど行われていないため、結晶成長の基礎的知見を深化させるためには実験データの蓄積が必要である。

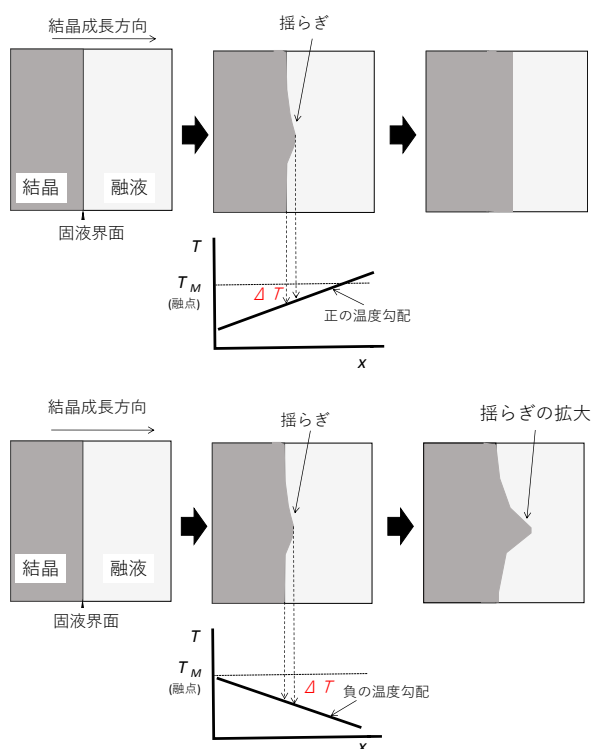


図 1-12 固液界面不安定化の概説図。



図 1-13 Si-rich $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ （初期融液 Ge 組成 15at%）の固液界面不安定化 [49]。

1.13.2 半導体のデンドライト成長

あらゆる物質・材料において、融液から結晶化させる際に、樹枝状結晶（デンドライト結晶）の成長が観察されている。金属合金のデンドライトの優先成長方位は原子的に乱れた面方位となることが知られている[51]。例えば、立方晶を有するほとんどの合金では $\langle 100 \rangle$ 方向が優先成長方位となる。一方、純 Si や純 Ge などの半導体では、金属合金とは異なる形態のデンドライトが報告されている[52-57]。図 1-14 に示すように、純 Si や純 Ge のデンドライトの背骨部分には $\{111\}$ 面を双晶面に持つ双晶界面が 2 本平行に存在している[58]。金属合金のデンドライトには、双晶界面は含まれておらず、両者では成長メカニズムが異なると考えられている。純 Si や純 Ge は成長速度の異方性が大きいため、成長速度が最も遅い $\{111\}$ 面が成長表面に現れやすい。また、双晶界面エネルギーが非常に小さいため、結晶中に容易に双晶界面が形成される[57]。このような半導体のデンドライトの優先成長方位は $\langle 110 \rangle$ 方向、もしくは $\langle 112 \rangle$ 方向であることが確認されており[57]、このことから金属合金のデンドライトとは成長メカニズムが異なることがわかる。一方、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ のような混晶半導体については、デンドライト成長の研究はほとんど行われてこなかった。近年、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶と同様の全率固溶体を有する $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 混晶の凝固組織の観察結果が報告されている[59]。この報告では、デンドライトの成長過程の観察は行われていないが、凝固後の組織観察から、金属合金系のデンドライト結晶と同様に、主幹である一次枝

の側面から一定の間隔を空けて二次枝が伸びているような形状が観察されている (図 1-15)。当グループでは、図 1-16 に示すように、純 Sb のデンドライトの成長過程を直接観察しており、純 Sb のデンドライトでは側面にファセット面が張り出し、二次枝の間隔はない[60]。このように、純 Sb と $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 混晶のデンドライトの形状が異なることから、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライトも純 Si や純 Ge とは異なる形状 (成長メカニズム) となる可能性がある。

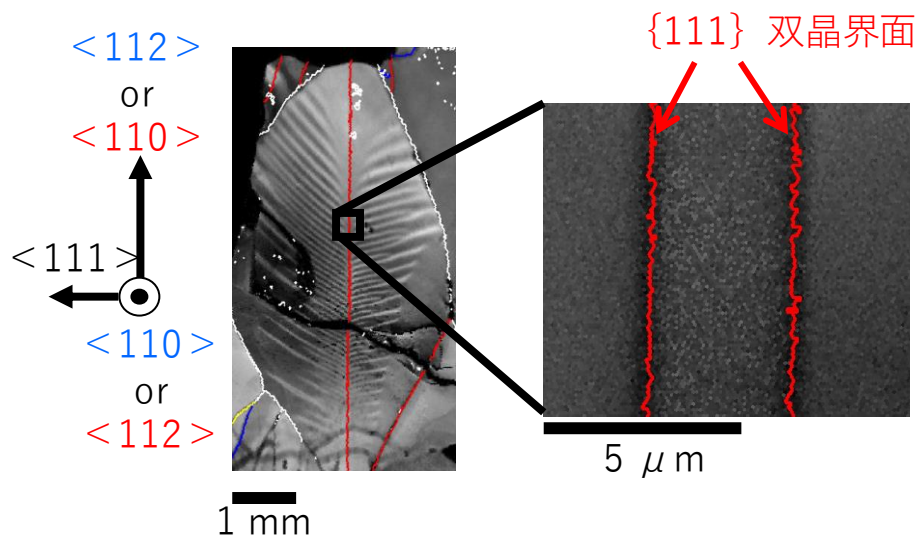


図 1-14 純 Si のデンドライト結晶の組織[58]。

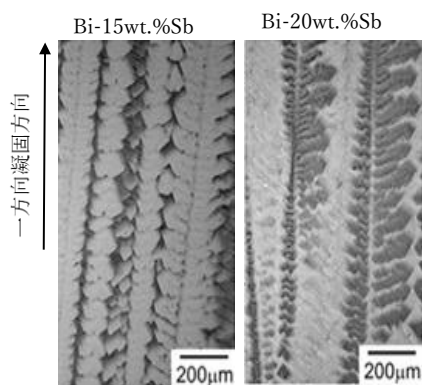


図 1-15 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 混晶の凝固組織 [59]。

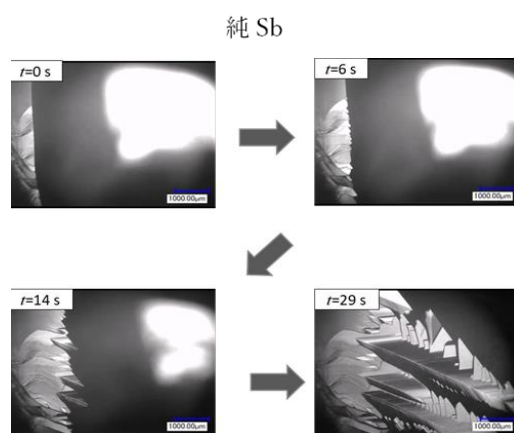


図 1-16 純 Sb の凝固組織 [60]。

1.14 本研究の目的

全率固溶体型の混晶半導体は、組成によって格子定数とバンドギャップを幅広く制御できることから、バルク単結晶は半導体デバイスの基板材料として、また、バルク多結晶は高温用熱電素子として応用面で利用拡大が期待されている材料である。通常、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク単結晶の融液成長においては、結晶成長過程におけるデンドライト組織やセル状組織の形成が問題となっている。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク多結晶を融液から得るための研究はほとんど行われていない。結晶成長学の学術的観点から言うと、混晶半導体の凝固あるいは融液成長過程に生じる基礎的な現象のメカニズムを理解するためには、実験データの蓄積が必要である。材料の組織を凝固/融液成長過程に制御するためには、結晶成長メカニズムの基礎的理解の深化は欠かせない。

そこで、本研究では、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固/融液成長に関する基礎的現象の解明に取り組む。具体的には、1) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固組織の形成過程、2) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長、および 3) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化について、結晶成長過程の直接観察実験によりそれぞれの現象のメカニズムを明らかにすることを目的とする。最後に、非平衡系における

結晶成長の様子を単純な仮定を用いて、マクロ視点からの結晶成長の様子を再現することを試みる。

2. 実験方法

2.1 原料の洗浄方法

本研究では高純度（6N 以上）の Si と Ge の単結晶基板を原料として用いた。各々の基板を $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 程度の大きさに切断して使用した。所望の組成(at %)に合うように Si と Ge の原料を秤量した。坩堝(大きさ)に入らない場合は、さらに細かく切断して調節した。原料の重量については表 2-1 に示した。秤量した原料 Si の表面に付着している汚れをベンコットで拭き落とした。次に、表面の油脂を落とすためにアセトン中で 5 分間超音波洗浄を施した。試料を取り出し、超純水で十分に洗った。その後、表面の酸化膜を取り除くために弗酸水溶液に 30 分間浸し、超純水で十分に洗った。その後、窒素ガスで原料を乾かして、石英坩堝に入れた。

試料組成	Si質量(g)	Ge質量(g)
Si	3.230	
Si _{0.95} Ge _{0.05}	3.675	0.502
Si _{0.93} Ge _{0.07}	3.343	0.651
Si _{0.92} Ge _{0.08}	2.720	0.616
Si _{0.91} Ge _{0.09}	2.676	0.703
Si _{0.91} Ge _{0.09}	2.734	0.695
Si _{0.9} Ge _{0.1}	3.483	1.000
Si _{0.9} Ge _{0.1}	3.478	1.002
Si _{0.8} Ge _{0.2}	2.328	1.500
Si _{0.7} Ge _{0.3}	3.23	3.58
Si _{0.6} Ge _{0.4}	2.645	4.56
Si _{0.5} Ge _{0.5}	2.20	5.69
Si _{0.4} Ge _{0.6}	1.49	5.78
Si _{0.3} Ge _{0.7}	1.111	6.705
Si _{0.2} Ge _{0.8}	0.87	9.00
Si _{0.1} Ge _{0.9}	0.55	12.8

表 2-1 実験に用いた Si_{1-x}Ge_x 混晶の組成と重量。

2.2 Si_{1-x}Ge_x 融液からの結晶成長過程のその場観察法

Si_{1-x}Ge_x 融液からの結晶成長過程を直接観察するために、本研究グループが独自に開発したその場観察装置を用いた [61]。本研究で用いたその場観察装置は、結晶成長炉とデジタルマイクロスコープから構成されている。炉の上部に設けた石英ガラス製の観察窓の真上に観察用のデジタルマイクロスコープを取り付けている。デジタルマイクロスコープに内蔵されている CCD カメラで撮影される映像をコンピューターのモニターに映し出すことが出来る。その場観察装置の外観および炉の内部の構造を図 2-1 に示した。炉内には簀の子形状のカーボンヒーターが 2 ゾーンで配置してありそれぞれのヒーターを独立に制御できる。カーボンヒーターの周りは断熱材で囲っている。炉内温度測定用に保護間で覆われた B-type 熱電対を設置している。カーボンヒーター上に、坩堝を載せるカーボン板を敷き、真空時または、Ar ガス挿入時に坩堝が動かないように坩堝の周りをコの字のカーボン部材で囲った。試料上部に断熱シートを載せ、抜熱を防いだ。加熱中の試料の酸化を防ぐために炉内をロータリーポンプで真空排気した($1.2 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^1$ Pa)。その後、高純度 Ar ガス(99.9999%)を入れて炉内を充填した。炉の温度はプログラム制御した。設定プログラムは実験内容によって変えた。本研究の実験内容は以下の 3 つである。

1) Si_{1-x}Ge_x 混晶半導体の凝固組織の形成過程

- ・約 40 分かけて炉内を融点以上に加熱し原料を完全に融解させた。原料が完全に融解した後、融液組成を均一化させるために約 10 分間保持した。冷却速度による凝固組織の違いを明らかにするために、急冷（ヒーターのパワーを OFF；冷却速度約 300K/min）および徐冷（ヒーターの温度をプログラム制御；冷却速度 1K/min）を行った。

2) Si_{1-x}Ge_x 混晶半導体の dendrite 成長の研究

- ・本実験では、原料を完全に融解させた後、ヒーターのパワーをオフにした。融液から dendrite が成長する様子をデジタルマイクロスコープで観察した。また、急冷では dendrite 成長速度が大きすぎて、観察が困難な場合は、10K~20K/min で冷却した。

3) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化の研究

・原料を完全に融解させた後、左右のヒーターの温度差を 25K に保ちながらゆっくりと冷却した。平らな固液界面で多結晶が一方向成長することを確認した後、ヒーターのパワーを OFF にして冷却し、結晶成長速度の増加に伴う固液界面形状変化の様子を観察した。

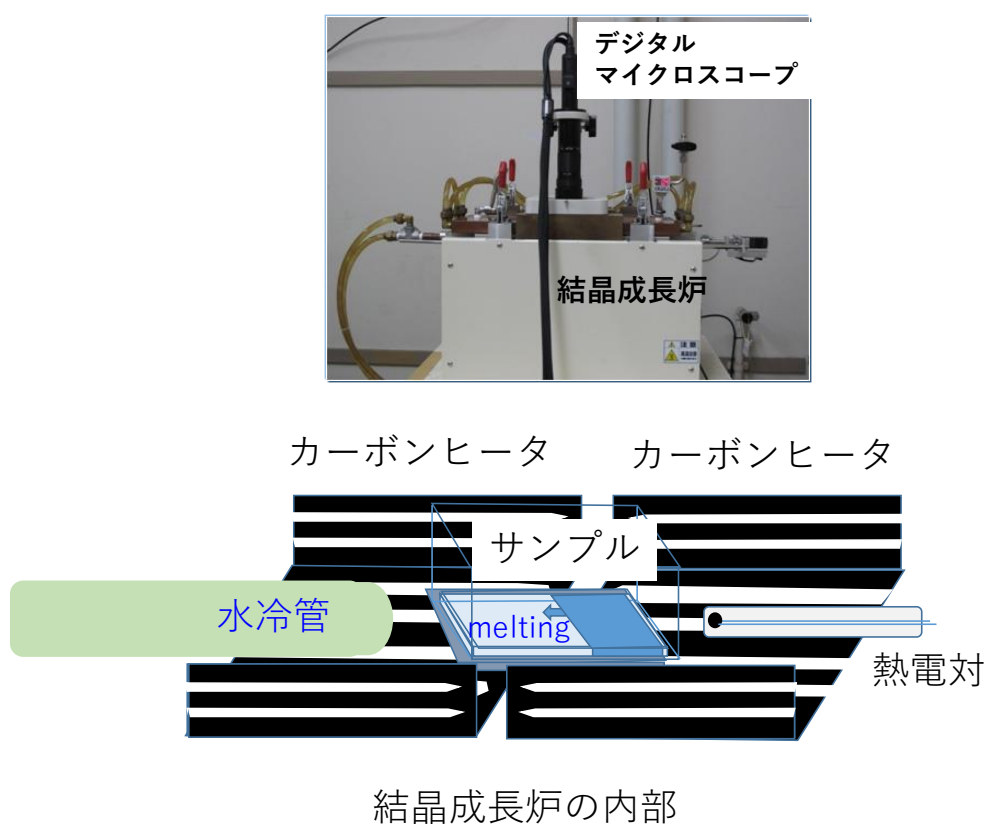


図 2-1 その場観察装置の外観（上）と結晶成長炉内部の構造。

2.3 SEM-EBSP 装置による方位解析用試料の準備

その場観察実験で用いた試料を SEM-EBSP 装置で観察するための方法を説明する。凝固後の試料は脆いため、樹脂で包埋した。その後、SEM-EBSP 装置のサンプルホルダー (51mm ϕ) に載るように、余分な樹脂を切断した。その後、切断した際に試料表面に付着した潤滑油を落とすためにアセトンで超音波洗浄した。数分後に試料を取り出し、超純水で洗った。その場観察実験では、炉内を真空にしたのち高純度 Ar 中で実験を行ったが、試料表面には薄い酸化膜が形成されている。それを取り除くために弗酸水溶液に浸した。数分後に取り出し、超純水で十分に洗い窒素ガスで試料を乾かした。

2.4 SEM-EBSP 装置による方位解析

洗浄後の試料をカーボンテープでサンプルホルダーに固定する。樹脂部分の導電性を確保するためにカーボンテープで樹脂を覆って SEM-EBSP 装置内に挿入した。本研究では、日本電子製の走査型顕微鏡 (W フィラメント、JSM-6610A) に TSL ソリューションズ製の OIM 装置を搭載した SEM-EBSP 装置を用いて結晶方位解析を行った。方位解析方法を簡単に述べる。SEM-EBSP 装置では、電子線を試料に斜入射させた際に発生する後方電子線回折パターン (EBSD パターン ; Electron Back Scattering Diffraction Pattern) を用いて方位を決定する。図 2-2 に概略図を示す。試料は電子線の入射方向に対して、70°傾ける。EBSD パターンを CCD カメラで検出し、パソコンに取り込む。装置に付随しているソフトウェアにより、得られた EBSD パターンに指数付けを行い方位を決定する。

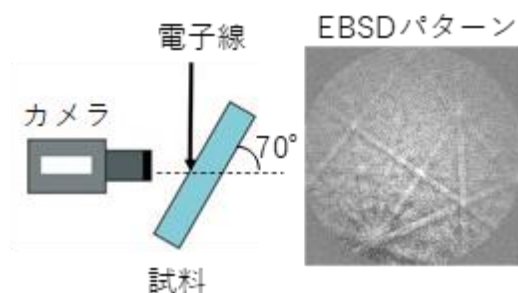


図 2-2 SEM-EBSP 装置の概略図と EBSD パターン。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程における多結晶組織の形成過程

従来、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程や凝固組織の研究例はほとんどない。混晶半導体の融液成長の基礎的理解を深化させるためには、凝固過程にどのように結晶化が進展していくのかを理解することは重要である。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルク多結晶は高温熱電材料としての利用が期待されている材料であり、凝固組織の形成過程を明らかにすることは今後の材料プロセスの開発においても重要である。本研究では、様々な組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶融液から急冷および徐冷により $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 多結晶を作製し、その凝固組織を比較する。また、凝固過程を直接観察することにより、組織形成に関する知見を得ることを目的とした。

3.1.1 実験方法

これまでに、Si リッチ側の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 多結晶 ($x < 0.3$) の高温熱電特性が優れていることが報告されている[62, 63]。また、結晶粒径が微細なほど粒界密度が増加し、粒界でのフォノンスキヤタリングの効果で熱電指数が増加するという報告がある[35-37]。そこで、本研究では、第2章で述べたように、Si リッチの $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) の融液から急冷（約 300K/min）および徐冷（1K/min）によってバルク多結晶を作製した。凝固後の試料を SEM-EBSP 装置を用いて観察し、結晶粒径の違いを比較した。次に、その場観察装置を用いて、急冷および徐冷凝固の過程を直接観察した。なお、その場観察実験は、基礎的知見を得るために、広い組成範囲の融液からの凝固過程を観察した。

3.1.2 実験結果

3.1.2.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 融液からの凝固組織

図 3-1 に、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 融液から急冷凝固（約 300K/min）した試料と徐冷凝固（1K/min）した試料を、SEM-EBSP 装置を用いて方位解析した結果を示す。色の違いは結晶方位の違いを表している。本結果からわかるように、冷却速度が約 300 倍異なるにもかかわらず、いずれの組成においても急冷と徐冷で結晶粒径に大きな差は観察されない（粒径 1~5mm）。通常、金属合金では冷却速度を増加させると、凝固時の過冷却度が増加し核形成頻度が増加するため結晶粒径が微細になることが知られている[44-47]。また、金属合金の凝固組織では微細なデンドライト状組織が形成されるが、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの凝固組織ではそのような組織が観察されない。したがって、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの凝固過程は金属合金の凝固過程とは異なることが示唆される。

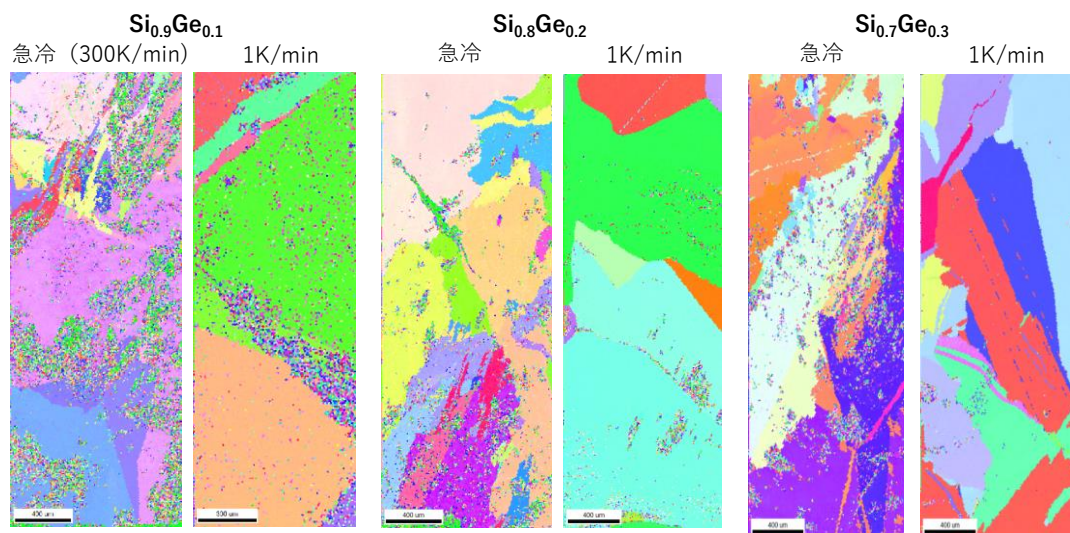


図 3-1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液 ($x=0.1, 0.2, 0.3$) から急冷凝固させた試料と徐冷凝固させた試料の結晶方位解析結果。

3.1.2.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 融液からの凝固過程の直接観察

図 3-1 に示したように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 融液から急冷凝固 (約 300K/min) させた試料と徐冷凝固 (1K/min) させた試料では、冷却速度が約 300 倍異なるにもかかわらず結晶粒径に大きな差が見られなかった。そこで、凝固過程にどのような現象が起こっているかを明らかにするために、その場観察実験を行った。

図 3-2 は、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液を、ヒータのパワーをオフにして急冷凝固させた際の凝固過程の観察結果である。図中の時間は凝固が始まる直前の状態を 0 sec と表示しており、0 sec では融液状態にある。0.5 sec において、微細な針状 (デンドライト状) の結晶が多数形成され、6.5 sec までは結晶の密度が徐々に増加していることが分かる。しかしながら、それ以降は、これらの結晶が融解していき (図中の赤丸で囲んだ部分が分かりやすい)、11.5 sec では完全に融解した。なお、本実験では、ヒータのパワーをオフにしているため炉内温度は連続的に冷却されている。このように、冷却過程にもかかわらず凝固初期に形成された微細な結晶が再融解する現象は、本実験により初めて直接観察された。

図 3-3 は、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液を、同様にヒータのパワーをオフにして急冷凝固させた際の凝固過程の観察結果である。本試料においても、凝固開始後 1.5 sec までは微細なデンドライト状結晶の密度が増加しているが、それ以降、徐々に結晶が融解していく様子が観察された。

図 3-2 および図 3-3 で観察された急冷凝固過程における再融解現象は、 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液からの急冷凝固過程でも観察された。さらに、Ge リッチ側組成の融液においても同様の実験を行った。図 3-4 は $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 融液を、急冷凝固させた際の凝固過程の観察結果である。凝固初期に形成される針状のデンドライトは Si リッチ組成に比べるとサイズが大きいことが分かる。これらの結晶は、Si リッチ組成と同様に冷却過程に再融解した。

このように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液から急冷凝固すると、融液組成に依らず、凝固初期に発生した微細なデンドライト状結晶が冷却過程に再融解することが分かった。

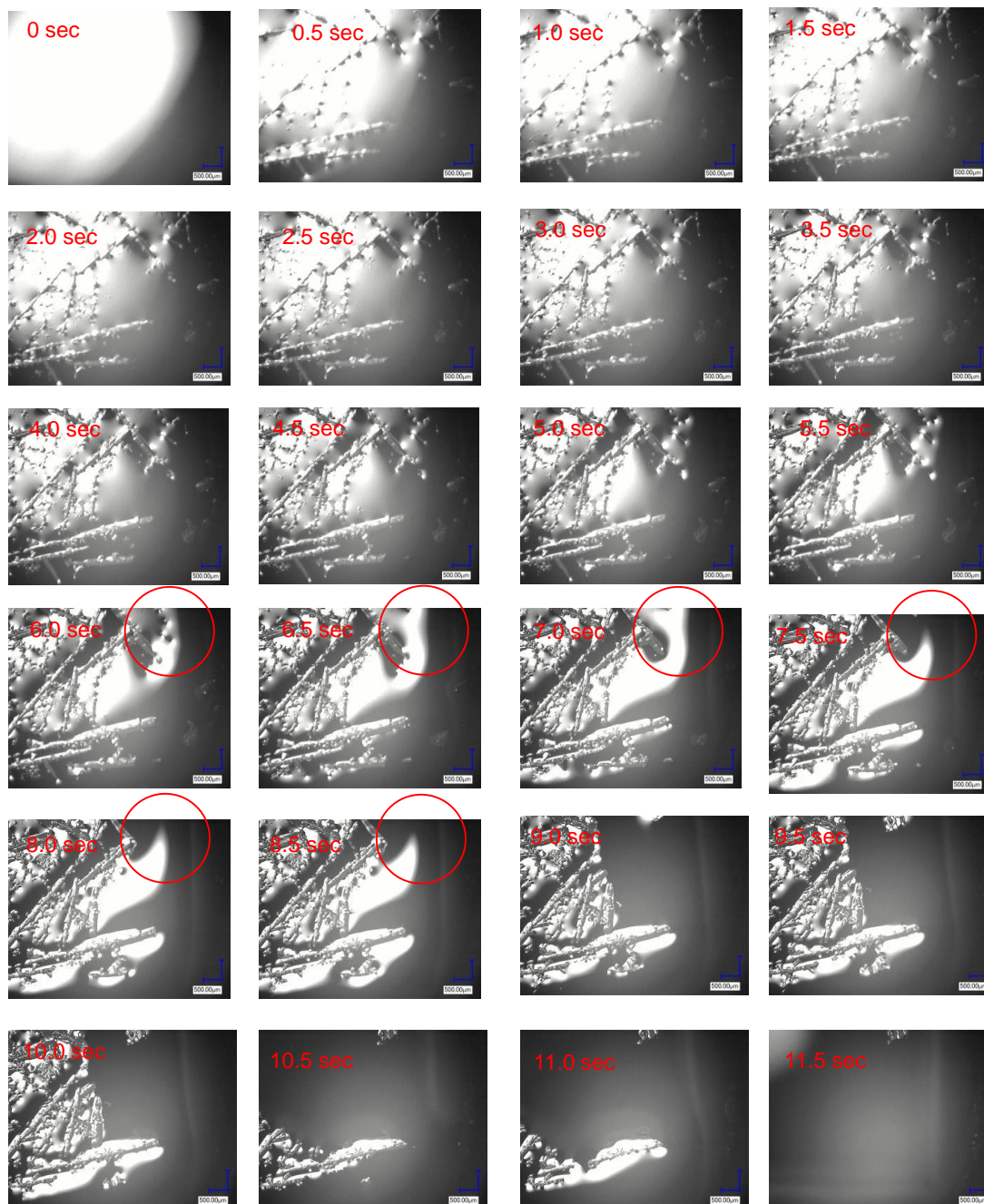


図 3-2 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液の急冷凝固過程の観察結果。

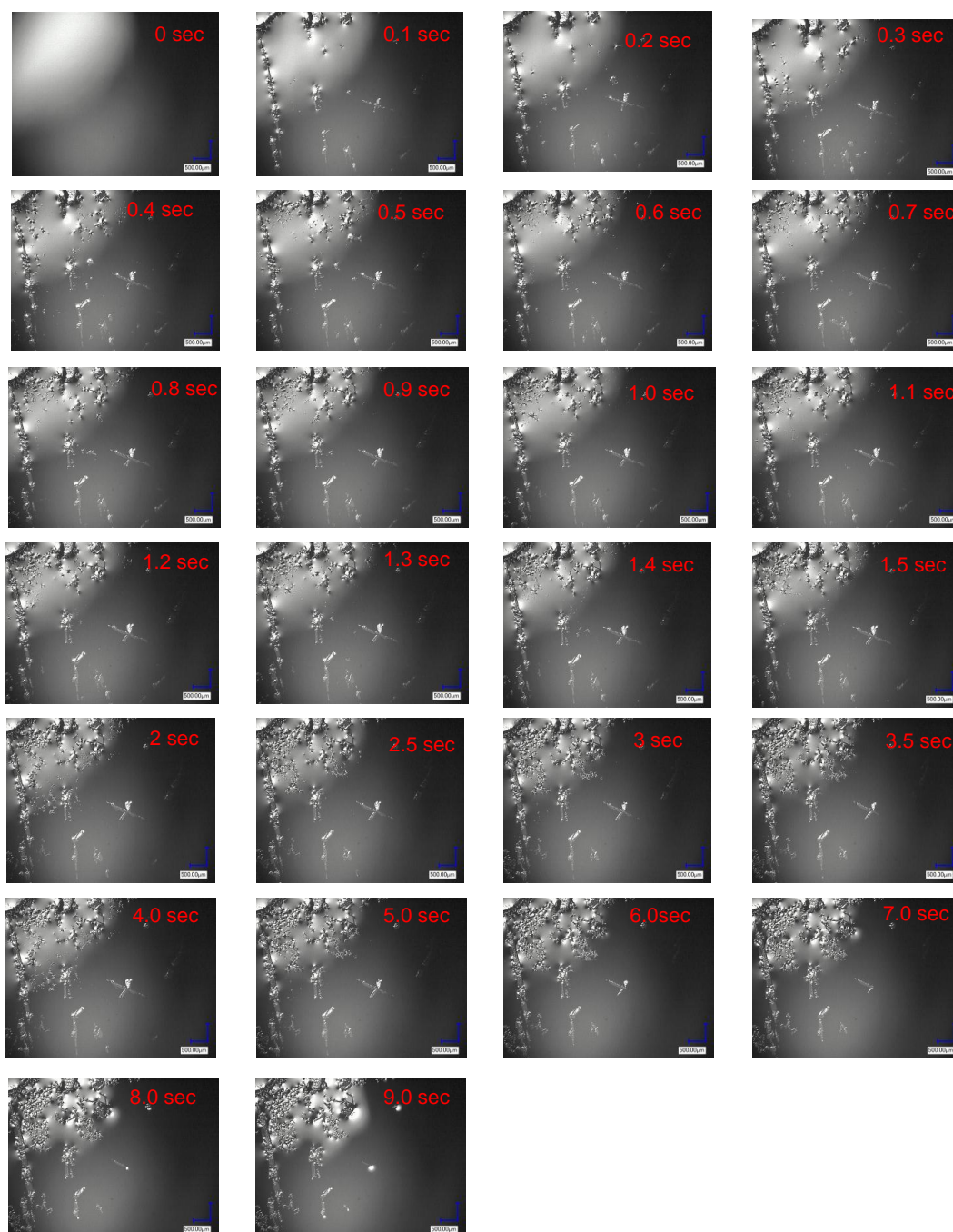


図 3-3 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液の急冷凝固過程の観察結果。



図 3-4 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 融液の急凝固過程の観察結果。

比較のために、純 Si および純 Ge においても同様の実験を行った。図 3-5 は純 Si を完全に融解させた融液から、ヒータの電源をオフにして急凝固させた試料の凝固過程の観察結果である。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの急凝固とは異なり、数個のデンドライト結晶が時間とともに大きく成長していく様子が観察された。また、これらのデンドライト結晶は、凝固過程に融解することなく凝固が進行し、融液が完全に凝固した。図 3-6 は純 Ge の急凝固過程の様子である。純 Si の場合と同様に、凝固初期に発現したいくつかのデンドライト結晶が成長し、再融解することなく完全に凝固した。このように、純 Si や純 Ge においては冷却条件が全く同じであっても凝固過程に結晶が再融解する現象は観察されなかった。したがって、再融解現象は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの凝固過程特有の現象であることが示された。

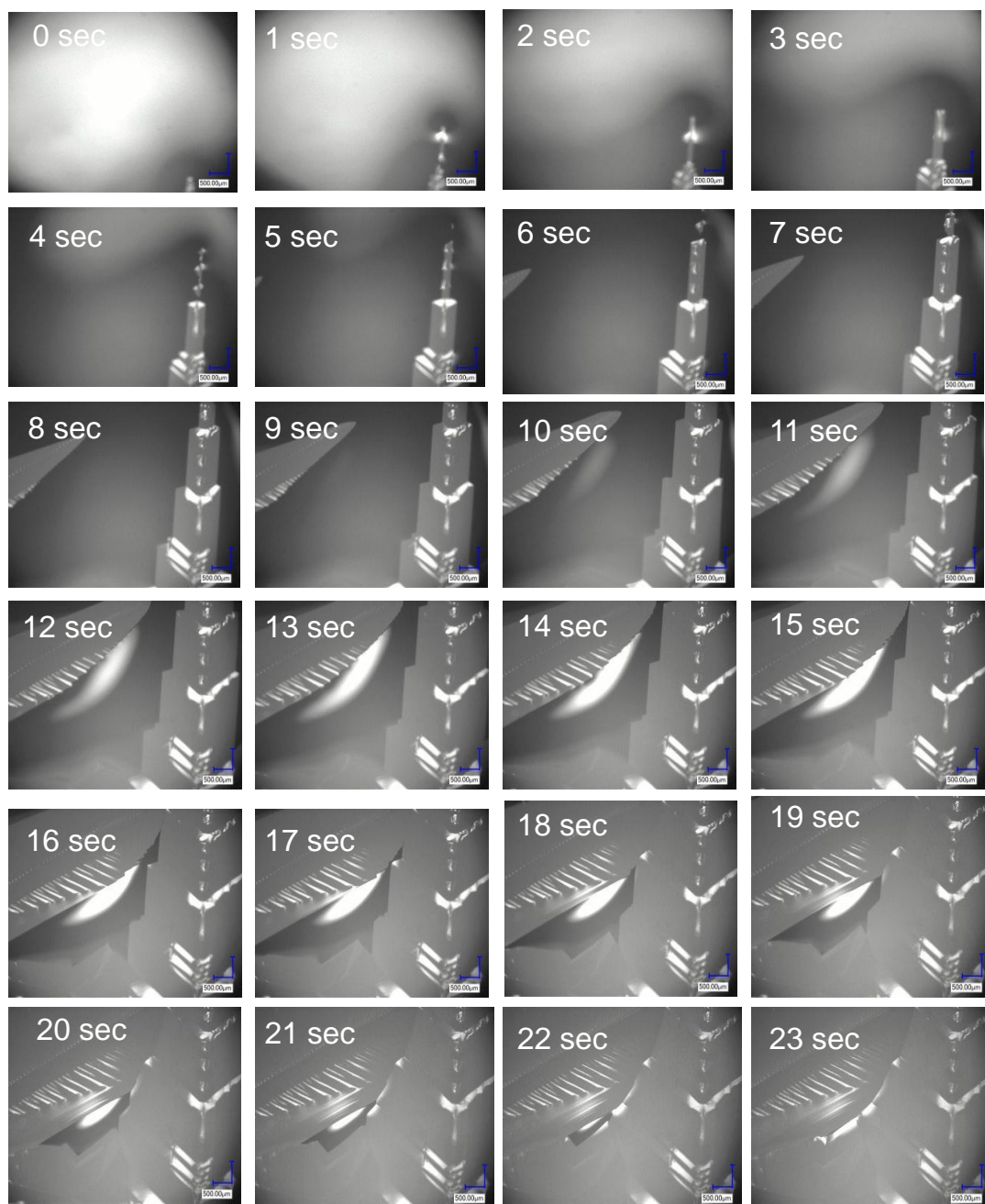


図 3-5 純 Si 融液の急冷凝固過程の観察結果。

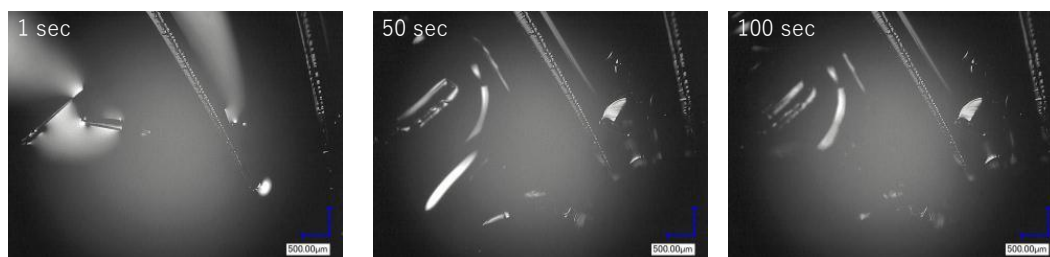


図 3-6 純 Ge 融液の急冷凝固過程の観察結果。

さらに、図 3-2～3-4 で観察された再融解現象が冷却速度によるものかどうかを確認するために、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液を徐冷 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) し凝固過程を観察した (図 3-7)。図 3-3 に示した同組成融液からの急冷凝固過程と比較すると明らかなように、図 3-7 に示した徐冷凝固試料では、数個のデンドライト結晶が発生し、これらが再融解することなく大きく成長していく様子が観察された。このように、凝固過程の再融解現象は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの急冷凝固過程にのみ発現することが明らかとなった。



図 3-7 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液の徐冷凝固過程の観察結果。

なお、本実験では、試料の横（るつぼの側壁から 2mm の場所）に設置した熱電対で、炉内温度を測定しながら実験を行った。炉内温度変化と試料の状態をまとめたグラフを図 3-8～3-10 に示す。

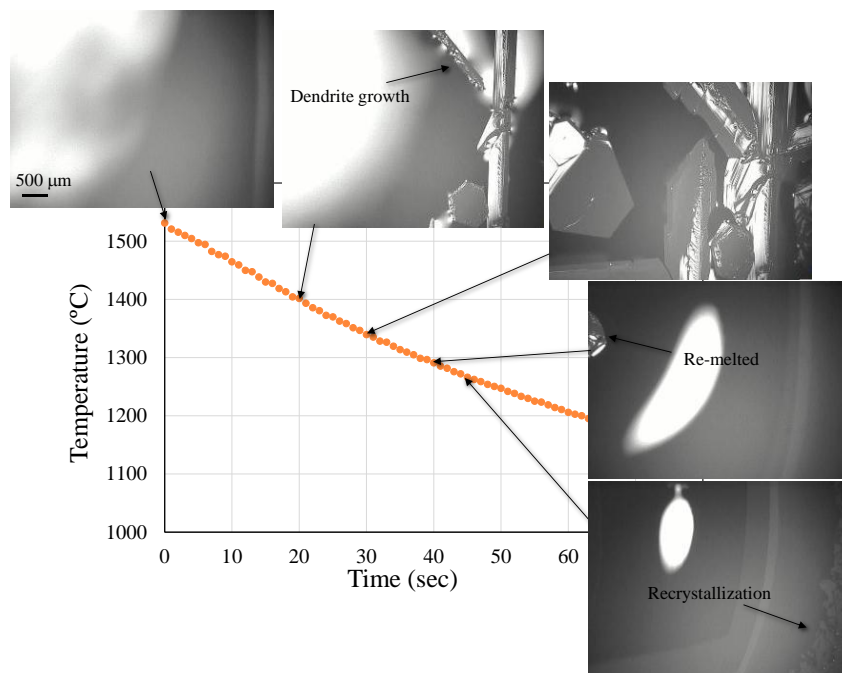


図 3-8 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液の急冷凝固過程の炉内温度と試料の状態。

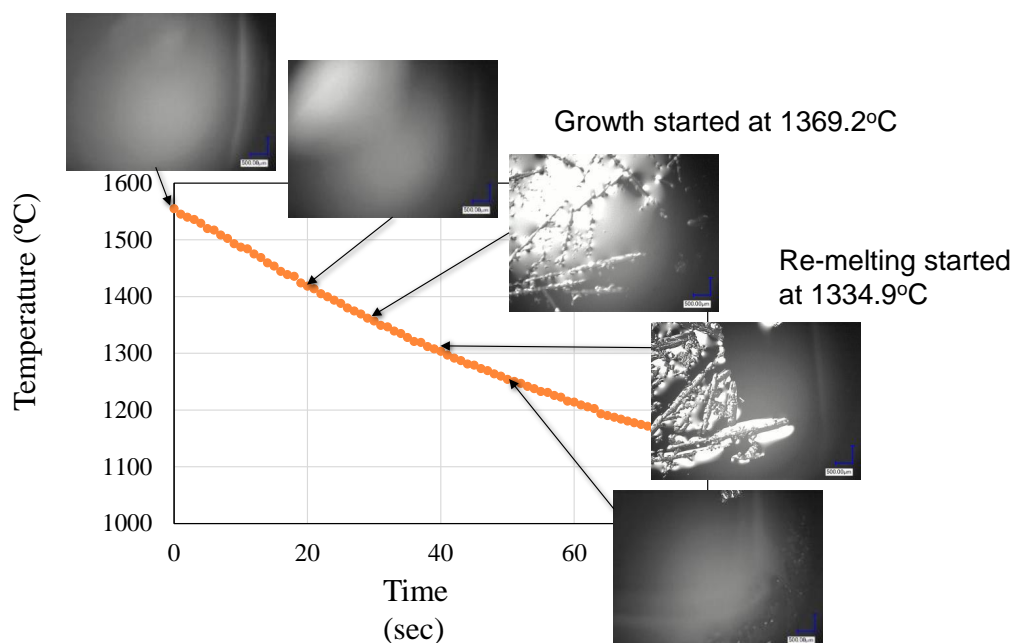


図 3-9 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液の急冷凝固過程の炉内温度と試料の状態。

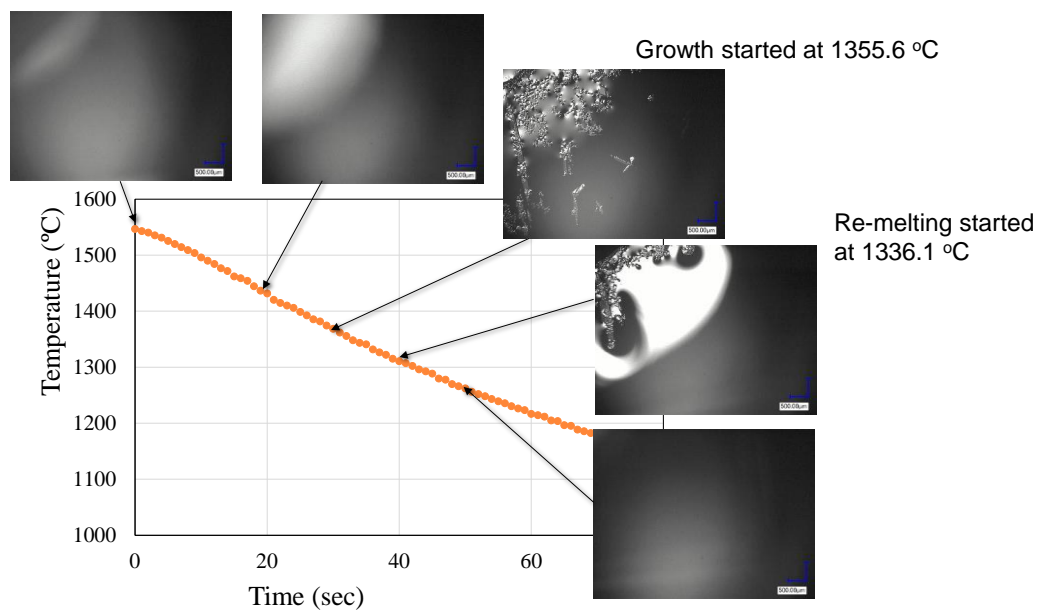


図 3-10 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液の急冷凝固過程の炉内温度と試料の状態。

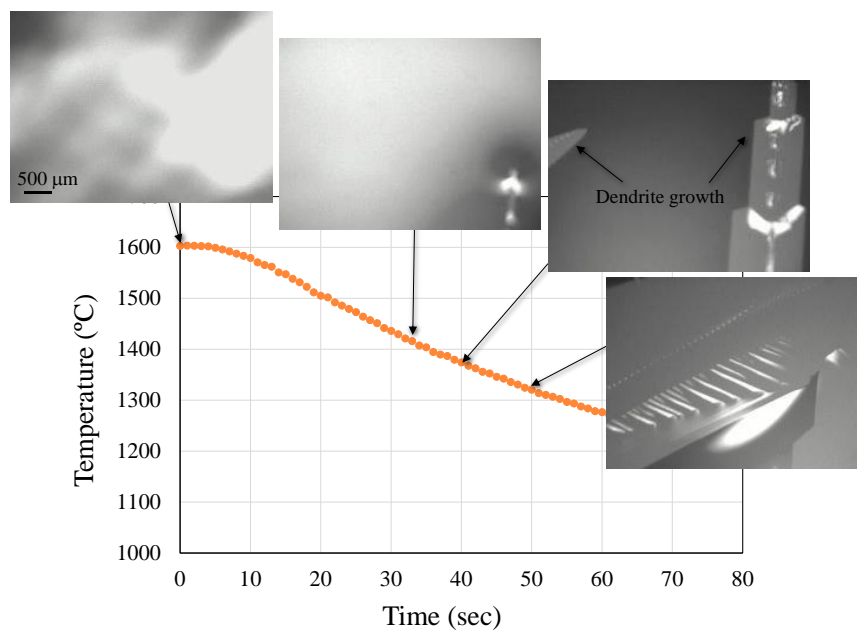


図 3-11 純 Si 融液の急冷凝固過程の炉内温度と試料の状態。

3.1.3 考察

3.1.3.1 急冷凝固過程における再融解現象の考察

本研究において、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの急冷凝固過程では、凝固初期に発生した微細なデンドライト結晶が冷却過程に再融解する現象が観察された。ここでは、本現象に関して、熱力学的に考察する。

図 3-12 は Si リッチ側の Si-Ge 二元系状態図を示す。なお、本状態図は、産業科学技術研究所のフリーソフト (*CaTCalc*) を用いて描いたものである。状態図の計算には、Si-Ge の物性値が用いられている。ここでは、例として、初期融液組成が $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の融液を考える。平衡状態に近い状態で、融液から凝固が進行した場合、結晶の組成と融液の組成は状態図で示される各温度の固相線および液相線の組成が現れる。融点よりわずかに低い温度 T_1 で凝固が開始したとすると、この時出現する結晶の組成は C_1 、液相の組成は L_1 となる。温度が T_2 、 T_3 と連続的に低下していくと、結晶の組成は固相線に沿って、 C_2 、 C_3 の組成の結晶が出現し、液相組成は L_2 、 L_3 と変化し、凝固点に到達すると完全に結晶化する。凝固点以下で十分に長い時間が経過すると結晶全体で $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の組成の結晶となる。

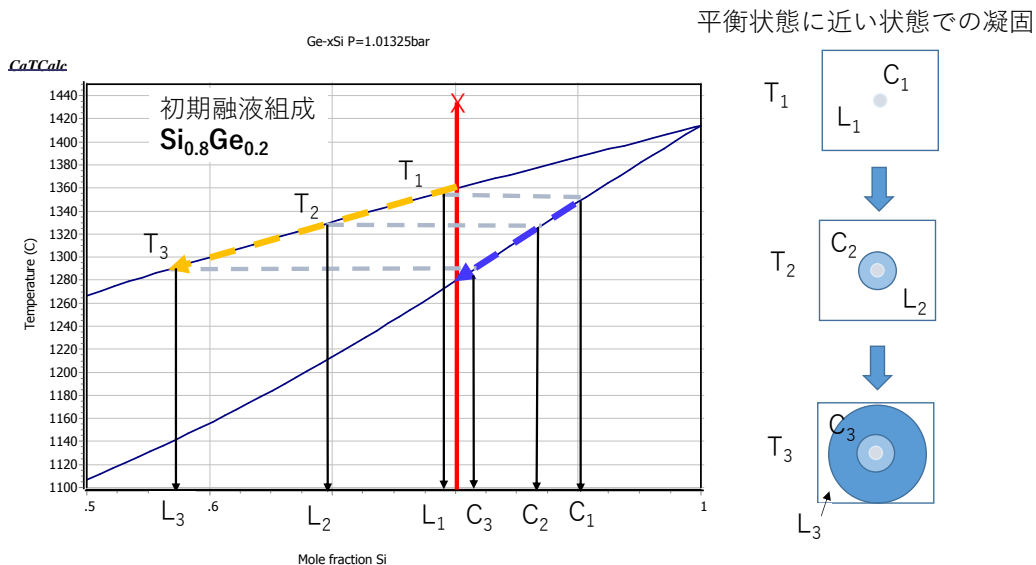


図 3-12 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液を平衡状態に近い状態で冷却したさいの結晶および融液組成。

次に、融液を急冷凝固させた場合を考える。一般的に、凝固速度が平衡状態より早い場合は、各温度で晶出する結晶の組成は、図 3-13 に点線で示すように固相線からずれた組成（この場合、より Si がリッチな組成）となると考えられている[64]。これは、結晶中の原子の拡散が遅いため急冷した場合は平衡組成になるための時間が十分でないことと、液相中に局所的な組成分布が存在している場合に、過冷却度が大きくなる組成の融液が最初に結晶化すると考えられるためである。図 3-13 中には、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液を急冷凝固した際の実際の試料の様子も示している。凝固初期に出現した微細なデンドライト結晶の組成は平衡組成より Si リッチ側の組成 (C_{lr}) となっていると考えられる。この時、結晶近傍の融液は平衡組成（液相線の組成）よりも Ge リッチの組成 (L_{lr}) となっているはずである。このように平衡状態から組成がずれている状態において、凝固が進行するのではなく、再融解が生じた原因についてさらに考察する。

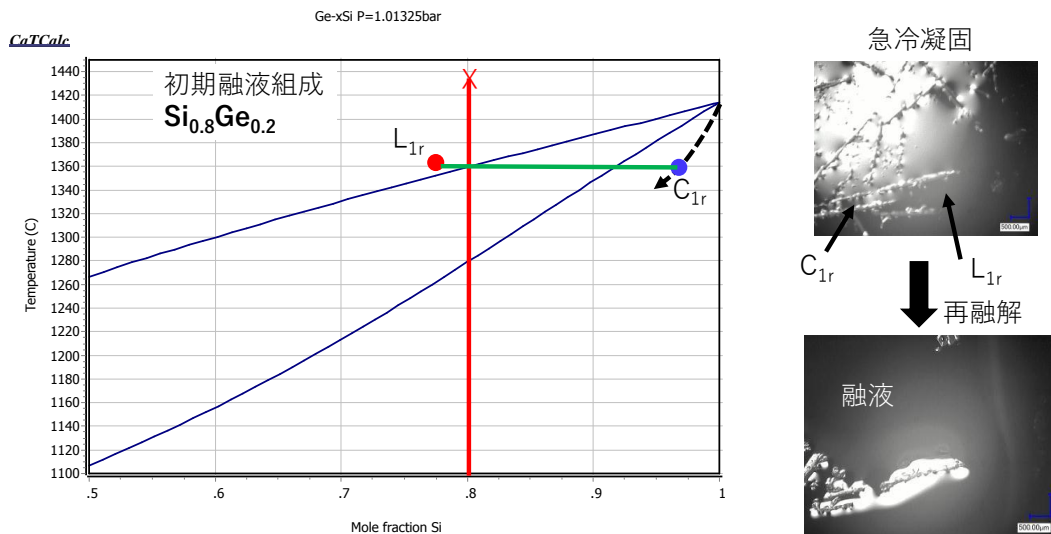


図 3-13 Si_{0.8}Ge_{0.2} 融液を急凝固した際の結晶及び融液の組成。

相転移の進行は各相の化学ポテンシャルによって決まる。まず、モル自由エネルギーから化学ポテンシャルを求める方法について説明する。成分 A と成分 B の 2 成分系におけるある相（例えば α 相）のギブス自由エネルギーは、

$$G^{\alpha} = \mu_A x_A + \mu_B x_B \quad (3-1)$$

で表される。ここで μ_A , μ_B は α 相中の A 成分および B 成分の化学ポテンシャルであり、 x_A と x_B はモル分率である ($x_A + x_B = 1$)。 (3-1) 式を x_B でまとめると、

$$G^{\alpha} = \mu_A (1 - x_B) + \mu_B x_B \quad \text{となり、}$$

$$\mu_A = G^{\alpha} - (\mu_B - \mu_A) x_B \quad (3-2)$$

と書ける。

また、組成がわずかに変わるときの自由エネルギー変化は、

$$\begin{aligned} dG^{\alpha} &= \mu_A dx_A + \mu_B dx_B, \\ &= (\mu_B - \mu_A) dx_B \end{aligned}$$

であるので、

$$(\mu_B - \mu_A) = dG^\alpha/dx_B \quad (3-3)$$

と書ける。

(3-2)式と(3-3)式より、

$$\mu_A = G^\alpha - \frac{dG^\alpha}{dx_B} x_B, \quad (3-4)$$

$$\mu_B = G^\alpha + \frac{dG^\alpha}{dx_B} (1 - x_B) \quad (3-5)$$

の関係が得られる。(3-4) 式および (3-5) 式は α 相中の A 成分と B 成分の化学ポテンシャルを B 成分の組成で記述したものである。この関係をモル自由エネルギー曲線を用いて説明する。図 3-14 は、ある相（ここでは α 相とする）のモル自由エネルギー曲線を模式的に表した図であり、横軸に B 成分のモル分率、縦軸に自由エネルギーをとっている。今、モル自由エネルギー曲線において任意のモル分率 (x_B) における接線を引いたとき、左右の軸（純 A および純 B）との切片が (3-4) 式と (3-5) 式で表される各成分の化学ポテンシャルとなることが分かる。

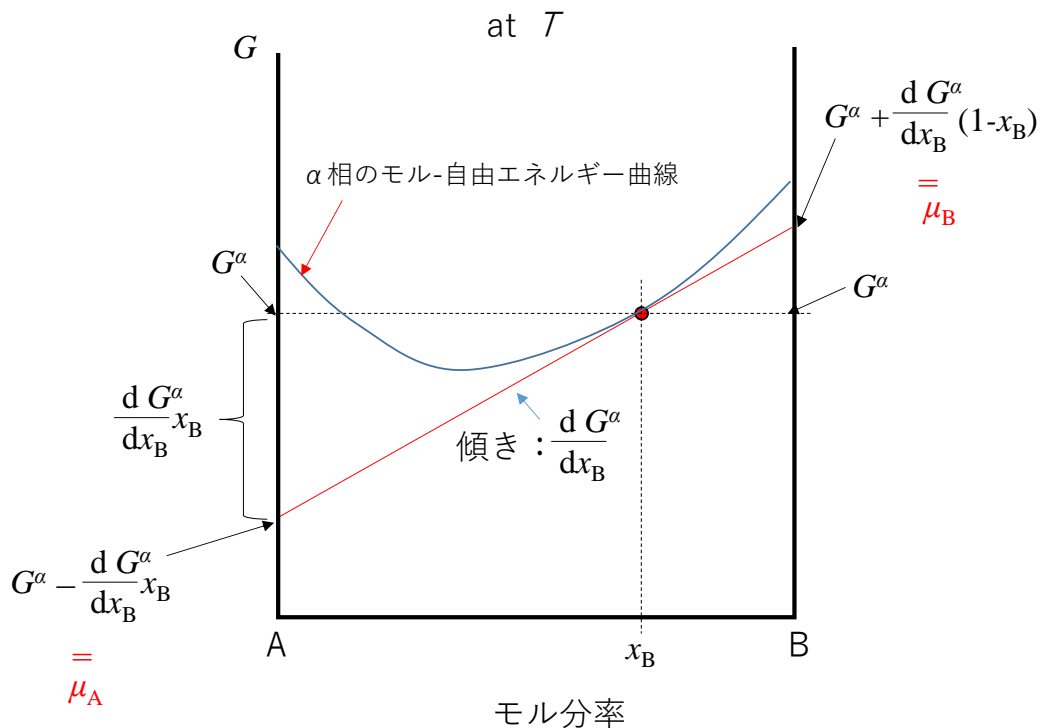


図 3-14 A-B2 成分系の α 相のモル自由エネルギー曲線と化学ポテンシャルの関係。

次に、急凝固によって凝固初期に発現した結晶が成長するか融解するかを $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のモル自由エネルギー曲線を用いて考察する。図 3-15 は 1334°C における $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の液相と固相のモル自由エネルギー曲線である。図 3-11 に示したように、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液からの急凝固実験では、この温度近傍で再融解が開始した。なお、各相のモル自由エネルギーは前述した *CaTCalc* を用いて計算しており、Si と Ge の物性値に基づいて計算されたものである。この温度における液相と固相の平衡組成は、両方のモル自由エネルギー曲線の共通接線の接点の組成となる。また、平衡状態における固相中および液相中の化学ポテンシャルは、共通接線の $x=0$ および $x=1$ における縦軸との交点となる。両相における、Si の化学ポテンシャルが $x=1$ における縦軸との交点であり、Ge の化学ポテンシャルが $x=0$ における縦軸との交点である。

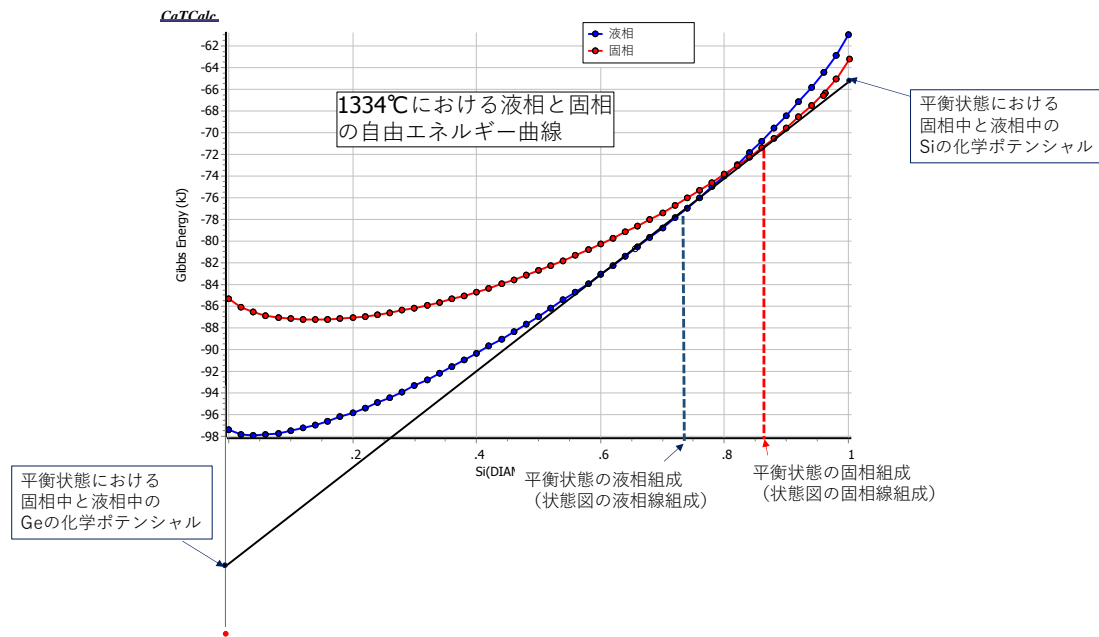


図 3-15 1334℃における $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のモル自由エネルギー曲線と平衡状態における液相および固相の Si および Ge の化学ポテンシャル。

次に、この温度において、固相組成が平衡組成から Si リッチ側に、融液組成が平衡組成から Ge リッチ側に、それぞれ 5at%ずれた場合を考える(図 3-16(a)(b))。図 3-16(a)において、固相の自由エネルギー曲線(青い曲線)上の□(黄色)の点が平衡組成から 5at%だけ結晶組成が Si リッチ側にずれた点である。この点の接線(赤直線)の、 $x=0$ および $x=1$ における縦軸との交点が平衡組成から 5at%ずれた組成の固相中の Ge と Si の化学ポテンシャルである。比較のため、図 3-15 で示した平衡組成における共通接線も示している(黒直線)。平衡組成と平衡組成から Si リッチ側に 5at%ずれた組成の化学ポテンシャルを比較すると、Si の化学ポテンシャルは組成がずれても平衡組成とそれほど大きな差はないことが分かる。一方、Ge の化学ポテンシャルは、組成がずれると、化学ポテンシャルも平衡組成から大きくずれることが分かる。これは、固相のモル自由エネルギー曲線の傾きが、組成がずれると変化するためである。一方、図 3-16(b)には、液相の組成が平衡組成から Ge リッチ側に 5at%ずれた場合を、液相のモル自由エネ

ルギー曲線上に△（黄色）で示した。この点における接線の $x=0$ および $x=1$ における縦軸との交点が組成が平衡組成から Ge リッチ側に 5at%ずれた融液における化学ポテンシャルである。図 3-16(a)と同様に、平衡組成における共通接線も示している。図 3-16(b)からわかるように、組成が平衡組成から Ge リッチ側に 5at%ずれた融液の Si および Ge の化学ポテンシャルは、平衡組成の化学ポテンシャルと大きな差がないことが分かる。これは、液相のモル自由エネルギー曲線では、平衡組成近傍の組成において曲線の傾きがほぼ一定であるためである。図 3-16(a)と(b)を比較すると、平衡組成から組成がずれた結晶と融液が形成された場合、結晶の化学ポテンシャルの方が平衡組成からのずれが大きいことが分かる。したがって、このような組成の結晶が出現した場合、凝固は進行せず再融解するものと考えられる。図 3-16 は、本研究で再融解が観察された温度近傍のモル自由エネルギー曲線を表しているため、本実験の再融解現象を説明していると考えられる。

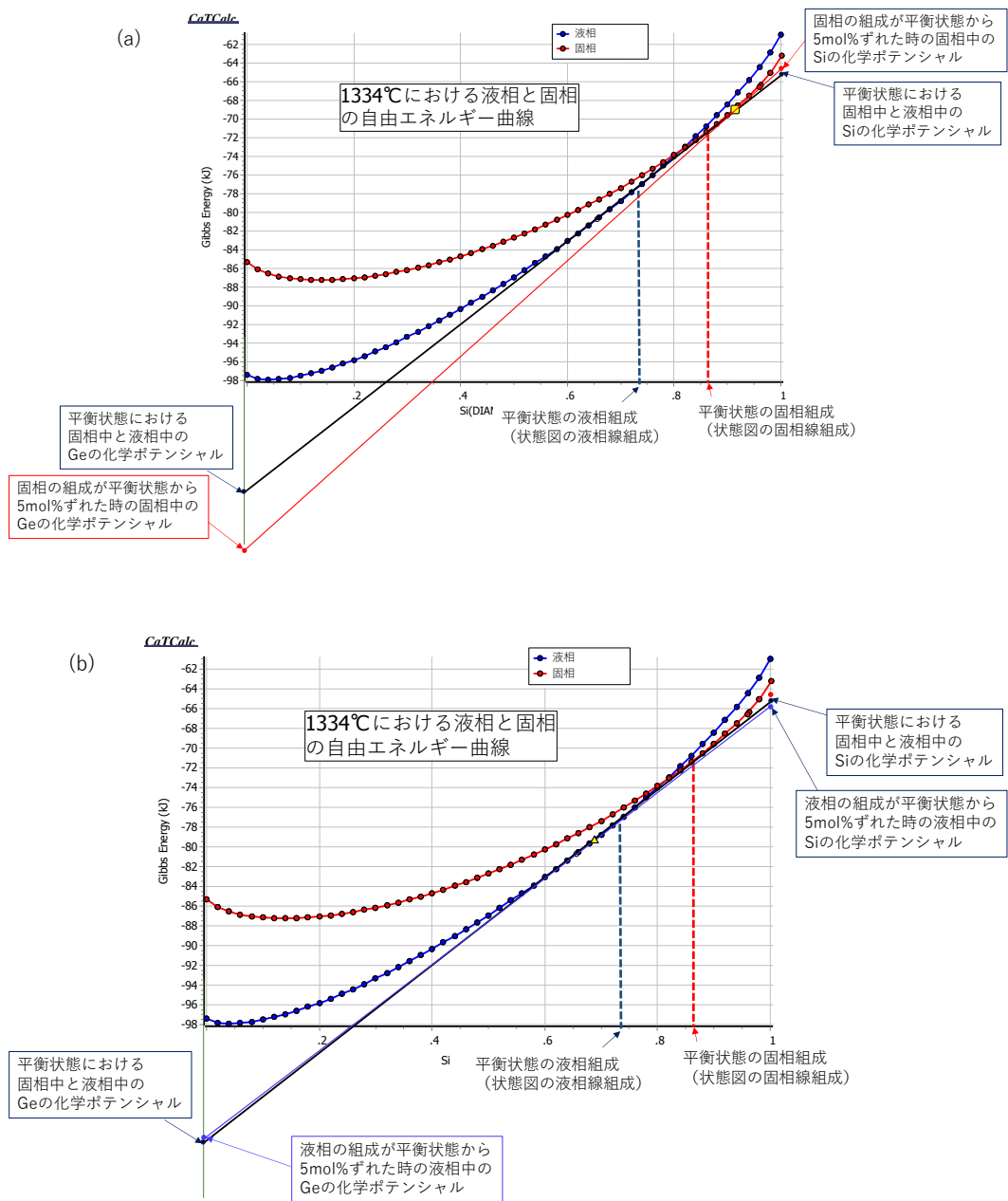


図 3-16 (a) 固相組成が平衡組成から 5at%ずれた場合の化学ポテンシャル。

(b) 液相組成が平衡組成から 5at%ずれた場合の化学ポテンシャル。

3.1.4 まとめ

本研究では、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からの凝固組織および凝固過程について調べた。Si リッチ側の融液組成から急冷凝固した結晶と徐冷凝固した結晶で結晶粒径に大きな違いが見られなかった。この原因を明らかにするために、凝固過程のその場観察実験を行い、凝固過程を直接観察した。その結果、急冷凝固させた場合、凝固初期に微細なデンドライト結晶が多数発生するが、それらが冷却過程に再融解することが明らかとなった。この原因として、凝固初期に形成される平衡組成からずれた組成の結晶は、平衡組成からずれた組成の融液に比べて化学ポテンシャルの平衡状態からのずれが大きく、熱力学的に不安定であるために再融解することが示唆された。

3.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長

あらゆる物質・材料の融液成長過程において、しばしば樹枝状（デンドライト）結晶が成長することが知られている。金属合金のデンドライトと純 Si や純 Ge など半導体のデンドライトでは、結晶組織や成長様式が異なっている。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶は、純 Si や純 Ge と同様にダイヤモンド構造を有しているが、2 成分系であるため、金属合金型のデンドライトが成長する可能性もある。これまで、混晶半導体のデンドライト成長の報告例は僅かしかいないため、本研究では組成の異なる $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からデンドライト成長を発現させ、その成長様式を明らかにすることを目的とした。

3.2.1 実験方法

高純度の Si (11N) と Ge (5N)の原料を所望の組成になるように秤量した。原料表面に付着した油脂成分を取り除くためにアセトンに浸して 5 分間超音波洗浄した。その後、超純水ですすいだ後、表面の酸化膜を取り除くために弗酸水溶液に 30 分程度浸した。その後、超純水で十分にすすいだ後、窒素ガスで乾かした。これらの原料を石英坩堝に充填し、その場観察実験を行った。本研究では、表 2-1 に示した各組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ について、その場観察実験を行った。その場観察実験は、図 2-1 で示した装置を用いた。原料を結晶成長炉内にセットし、ロータリーポンプで炉内を真空排気した。その後、高純度 Ar ガス(99.9999%)で充填した。約 40 分かけて原料を溶かした後、冷却してデンドライトの成長過程を観察した。本研究では、冷却速度は特に気にせず、デンドライトの成長過程を観察しやすい冷却速度を用いた。またデジタルマイクロスコープのシャッタースピードを適宜調整することで様々な組成においてデンドライト成長過程を直接観察した。例えば、純 Ge では、Ge 融液と実験で使用した石英ルツボの濡れが悪いため、融液表面が平坦にならず結晶化が始まった際に、デジタルマイクロスコープの焦点を結晶に合わせるのに時間を有した。ヒーターのパワーをオフにした場合は結晶成長速度が速いため、成長過程にデンドライト結晶に焦点を合わ

せるのが困難であった。したがって、冷却速度を 20 K/min に設定しゆっくり冷却した。また、 $\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ 融液からのデンドライト成長の観察では、冷却速度を 10 K/min にしてデジタルマイクロスコープのシャッタースピードを調整して観察した。実験中は Ar ガスを流し続けた。その場観察実験後、デンドライトの成長方位および成長界面の有無を調べるために SEM-EBSP 装置を用いて方位解析を行った。ただし、例えば、 $\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ 融液から凝固させた試料は非常に脆く、冷却過程に粉々に割れてしまったため、SEM-EBSD 装置を用いた方位解析を行うことができなかった。

3.2.2 実験結果

3.2.2.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライトの直接観察

デンドライト結晶は急冷過程に発現しやすいため、本実験では融液状態からヒータのパワーをオフにした試料、もしくは、途中まで平坦な界面で成長させた後でヒータのパワーをオフにした試料において観察した。図 3-17 は比較のため純 Si のデンドライト成長の様子を観察した結果である。従来の報告[58]と同様に、固液界面から針状のデンドライトが急速に成長する様子が観察された。

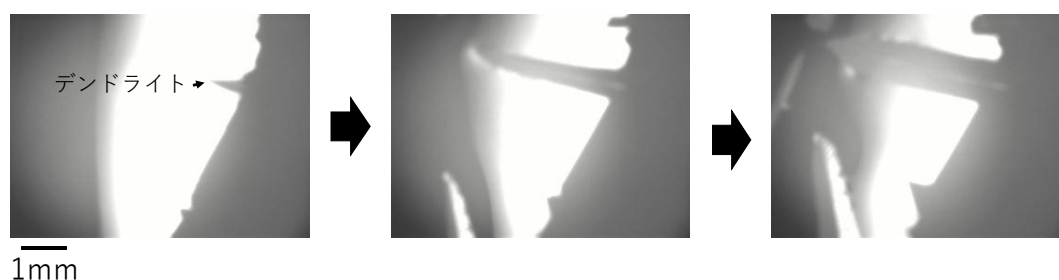


図 3-17 純 Si のデンドライトの成長過程の観察結果。

図 3-18 は $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ の組成の融液からデンドライト結晶が成長する様子を観察した結果である。純 Si の場合と同様に、針状のデンドライト結晶が成長する様子が観察された。また、金属合金のデンドライトで観察されるような、二次枝は観察されなかった。

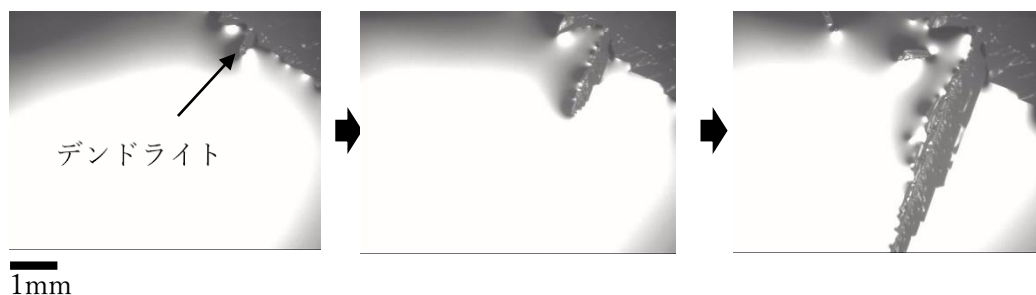


図 3-18 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

同様に、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 、 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 、 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 、 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 、 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ という幅広い組成の融液を冷却し、デンドライト結晶が成長する様子を直接観察した結果を図 3-19～図 3-25 に示す。いずれのデンドライトも純 Si と同様の形状をしており、金属合金で観察されるような二次枝は観察されなかった。



図 3-19 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

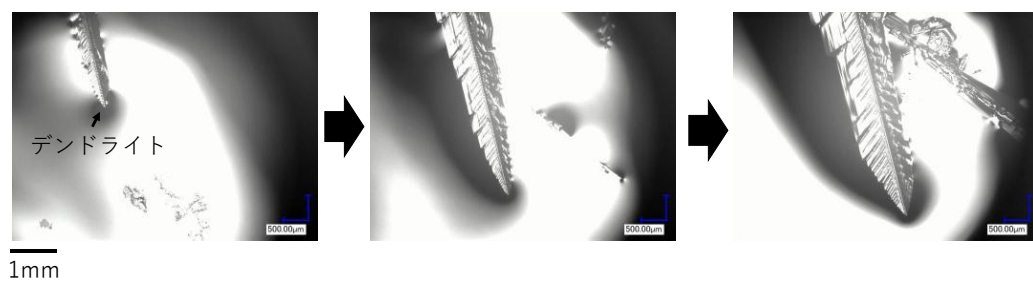


図 3-20 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

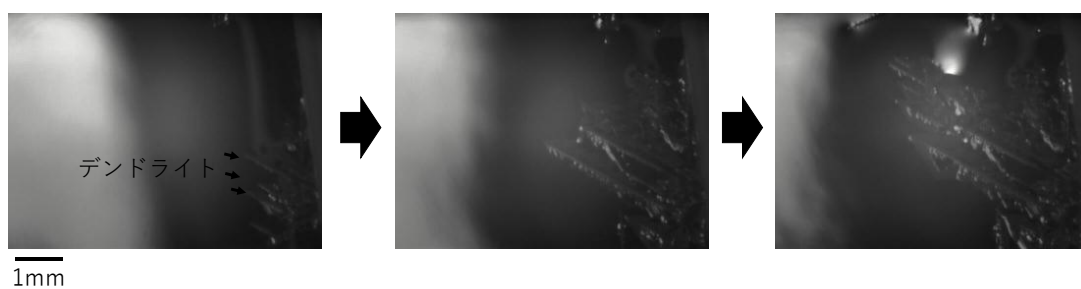


図 3-21 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

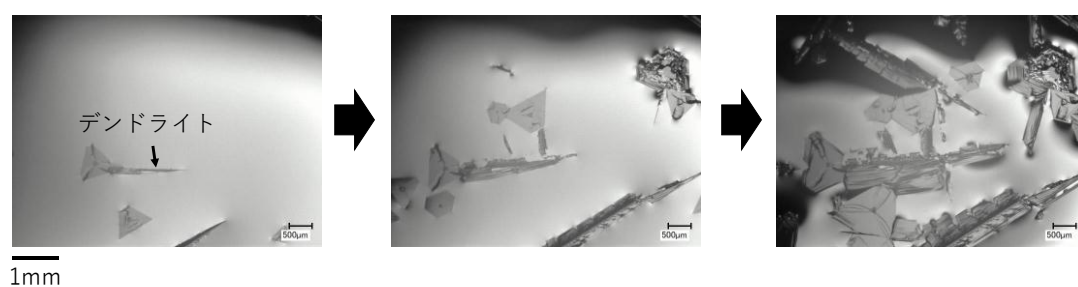


図 3-22 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

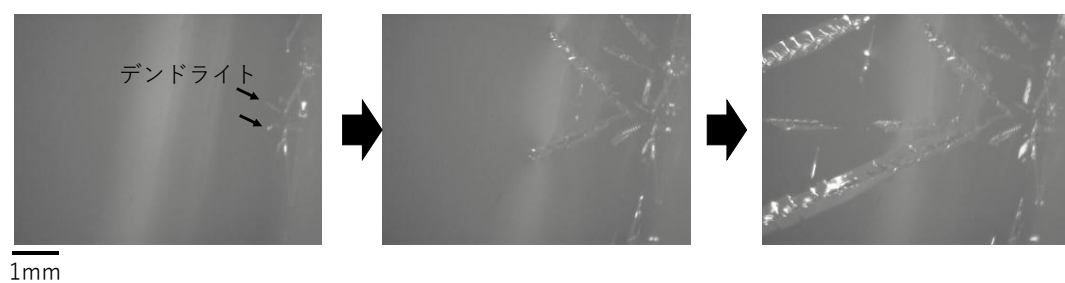


図 3-23 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。



図 3-24 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。



図 3-25 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

また、Ge リッチ組成である、 $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ および純 Ge においても同様の実験を試みたが、Ge と石英坩堝の濡れ性が悪いため、融液が丸まってしまい、デジタルマイクロスコープのフォーカスを合わせることが極めて困難であった。また、これらの組成では、融点が 1000°C 近傍と低いため、試料が暗くなり観察が難しいという問題も生じた。カーボン坩堝を用いて実験を試みたが、融液とるつぼの濡れ性は悪く観察が出来なかった。この問題を解決するために、冷却速度を 20 K/min と遅くすることで、デンドライト成長が発現した際の成長速度を遅くし、フォーカスを合わせる時間を十分にとることと、デジタルマイクロスコープのシャッタースピードを遅くすることによって、 $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 融液および純 Ge からのデンドライト成長の様子を観察することができた（図 3-26 および図 3-27）。

図 3-26 で示した $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 融液からのデンドライト成長の観察においては、通常の針状（二次枝なし）のデンドライト（青線で囲んだ部分）の他に、赤丸で囲んだ部分では、針状の主幹から横方向に枝分かれしたような形状のデンドライト

も観察された。そこで、この初期融液組成に近い組成である $\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ 融液からの結晶成長実験を行った(図 3-28)。本試料においても、図 3-26 で観察されたものと同様の、針状の主幹から横方向に枝分かれしたような形状のデンドライトも観察された。

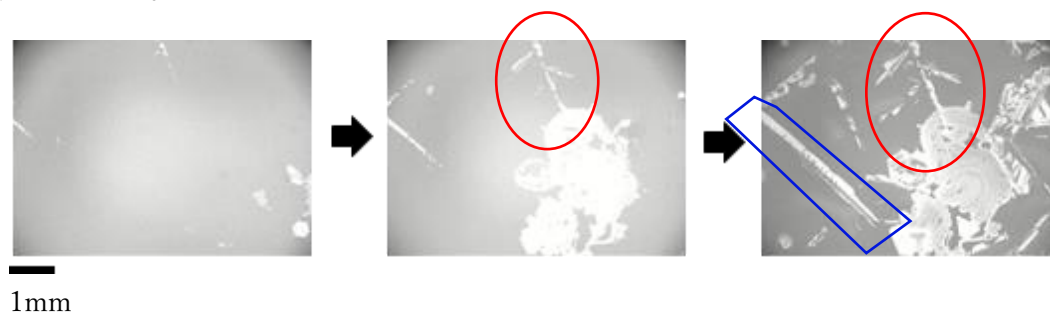


図 3-26 $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。



1mm

図 3-27 純 Ge 融液からデンドライト結晶が成長する様子。



図 3-28 $\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子。

3.2.2.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライトの成長速度

図 3-17～図 3-28 で示したように、本実験により $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶において幅広い組成の融液からデンドライト結晶が成長する様子を観察することが出来た。次に、これらのデンドライトの成長速度を実測した。観察されたほとんどのデンドライト結晶の成長形状は、これまでに報告されている純 Si のデンドライトと同様の形状であった。図 3-26 と図 3-28 では針状の主幹から二次枝のような結晶が側面方向に伸びる様子も観察された。これらは金属合金のデンドライトと同タイプのデンドライトである可能性もある。しかしながら、図 3-26 および図 3-28 の試料では、結晶が非常に脆く凝固後の冷却過程で結晶が粉々に割れてしまったため、成長方位や双晶界面の有無などの方位解析などが行えなかった。したがって、これらの結晶については本節以降の解析には含めない。

図 3-29 は(a)純 Si のデンドライトの外形を 1 秒間隔でトレースした図、および (b)デンドライト先端の位置変化を時間に対してプロットしたものである。この直線の傾きからデンドライト結晶の成長速度を求めた。図 3-24 から、観察されたデンドライトの成長速度 (V) は $V=763\text{ }\mu\text{m/s}$ と求まった。

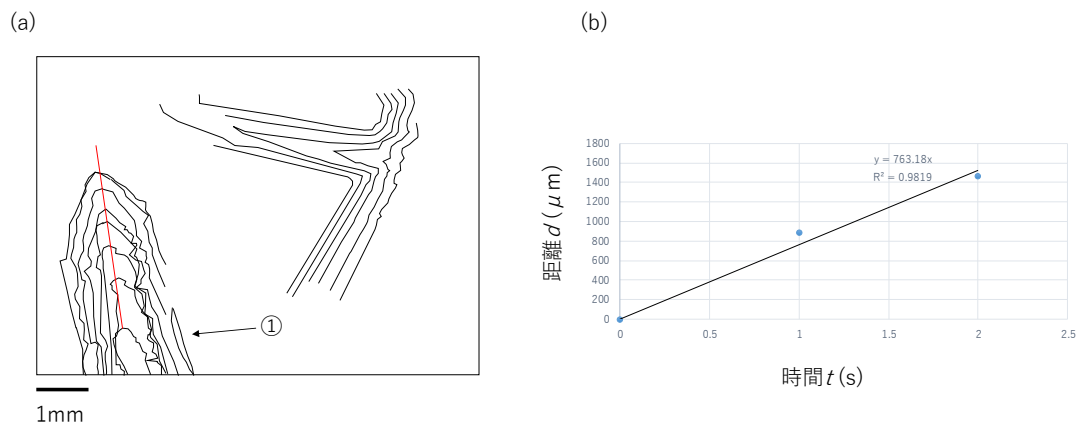


図 3-29 純 Si のデンドライトの成長速度の測定結果。

図 3-30 は、(a) $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ の融液から成長したデンドライトの外形を 1 秒間隔でトレースした図、および(b) デンドライト先端の位置変化を時間に対してプロットしたものである。図 3-29 と同様の解析の結果、デンドライトの成長速度は $V=536\ \mu\text{m/s}$ であった。

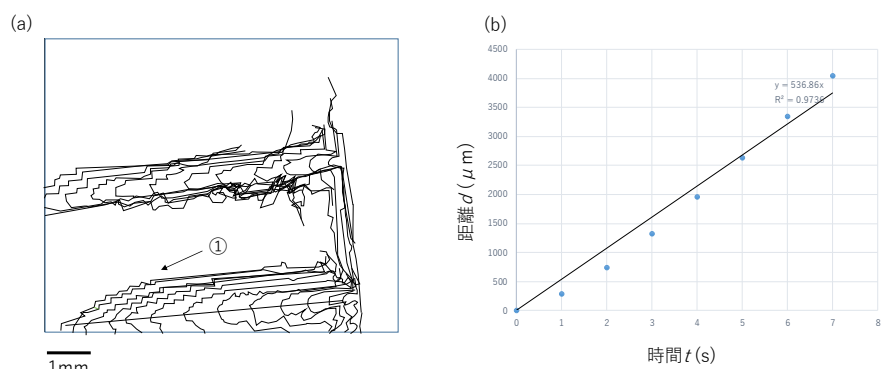


図 3-30 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

以下、同様の解析を、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 、 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 、 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 、および $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ の各融液から成長したデンドライト結晶に対しても行った（図 3-31～図 3-36）。

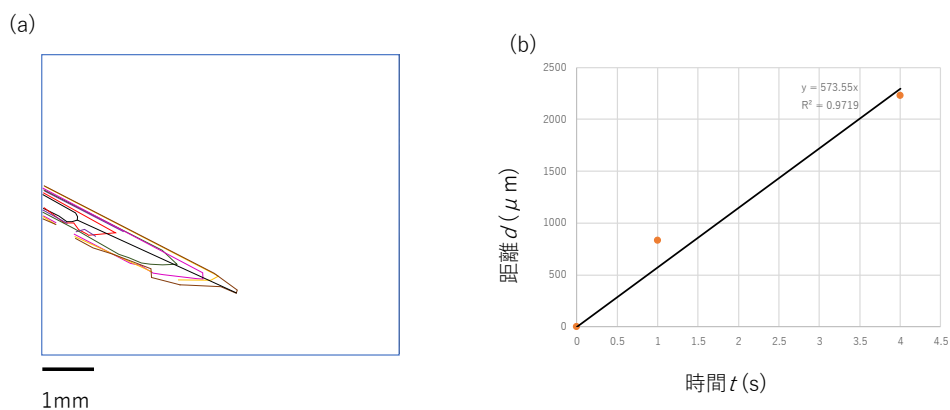


図 3-31 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

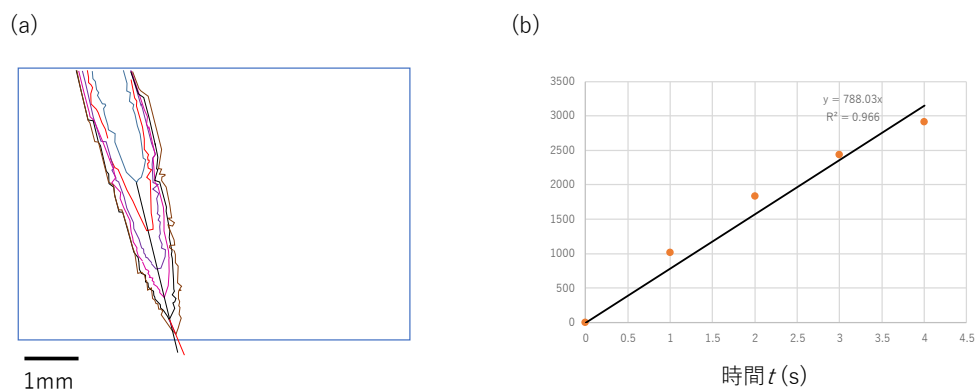


図 3-32 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

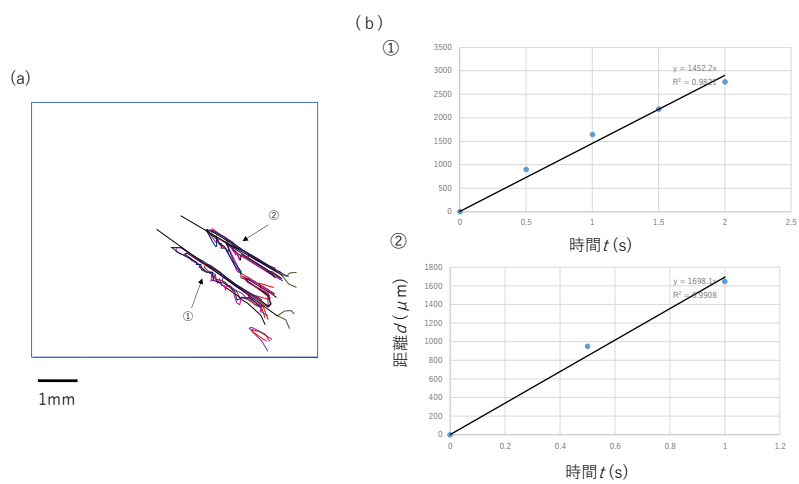


図 3-33 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

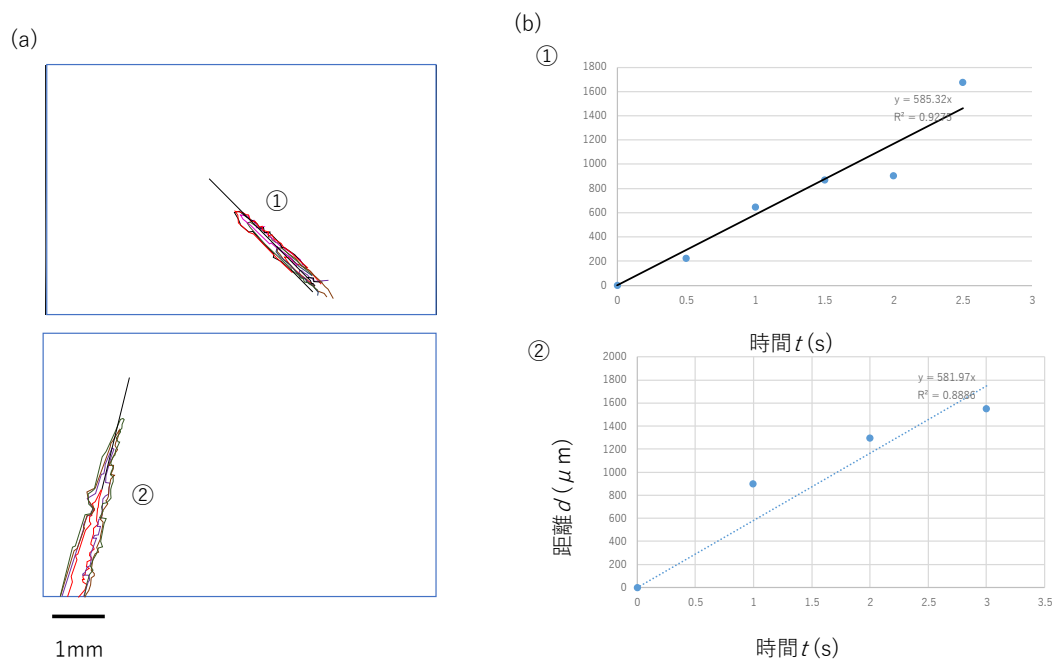


図 3-34 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

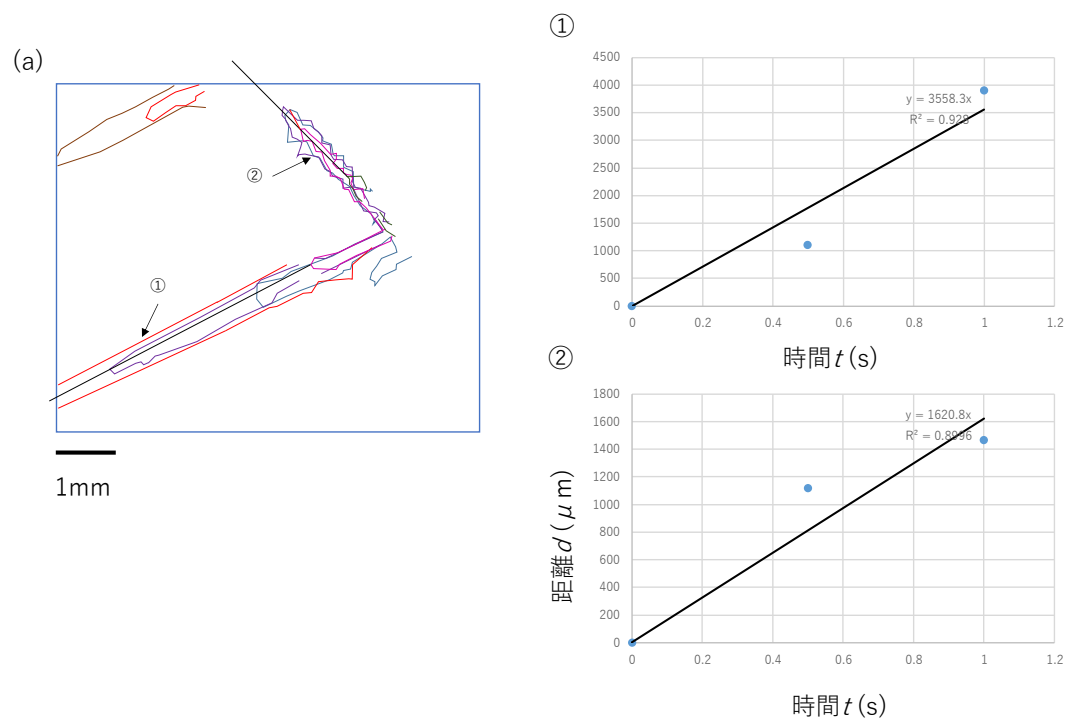


図 3-35 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

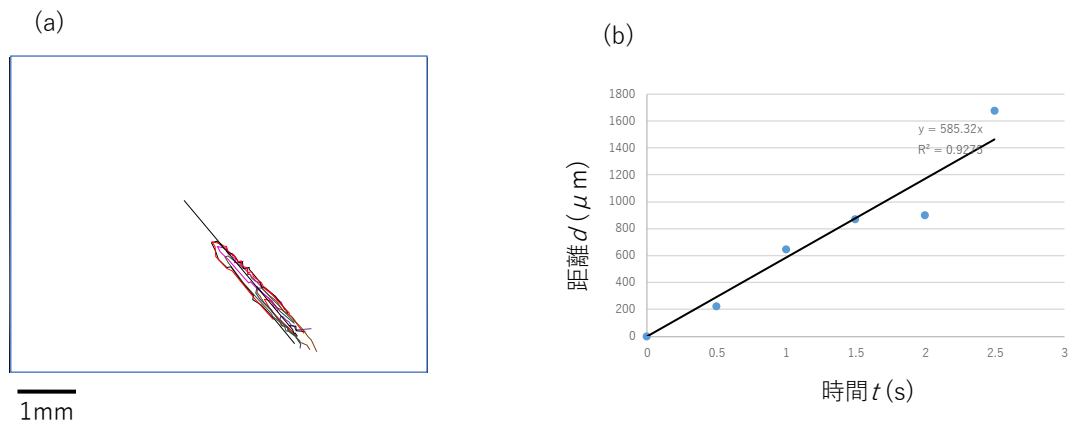


図 3-36 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 融液から成長したデンドライトの成長速度の測定結果。

以上のように、様々な組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液から成長するデンドライト結晶の成長速度を求めた。図 3-37 は、全ての結果をまとめた図であり、横軸が初期の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液の組成、縦軸が観察されたデンドライト結晶の成長速度である。図 3-37 からわかるように、デンドライト結晶の成長速度と初期融液 Ge 濃度との間に特別な相関は見られなかった。

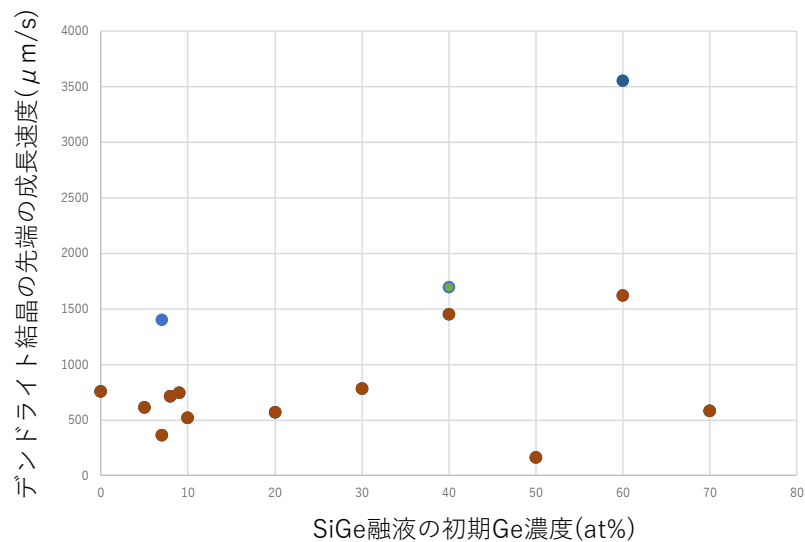


図 3-37 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液の組成とデンドライト結晶の成長速度の関係のまとめ。

3.2.2.3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライト結晶の成長方位と双晶界面の間隔

純 Si や純 Ge のデンドライト結晶には、その背骨部分に 2 つ以上の双晶界面が存在し、デンドライトの優先成長方位が $\langle 112 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle$ ということが知られている。一方、金属合金のデンドライト結晶には、このような双晶界面は存在せず、デンドライトの優先成長方位はラフ面の方向となる（例えば fcc 構造を有する合金では、デンドライトの優先成長方位は $\langle 100 \rangle$ ）。また、純 Si のように双晶界面が存在するデンドライトは、金属合金とは異なる成長メカニズムで成長することが知られている[65]。

そこで、本節では、SEM-EBSP 装置を用いて各試料のデンドライト結晶の方位解析を行い、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライト組織を調べた。比較のため、本研究で行った純 Si のデンドライトについても方位解析を行った。図 3-38 は、その場観察実験後の純 Si の SEM 観察結果である。図中に矢印で示した場所にデンドライト結晶が確認できる。①のデンドライトに対して方位解析を行った結果を図 3-34 に示す。図 3-39 の方位解析は、観察倍率 1500 倍で行った。

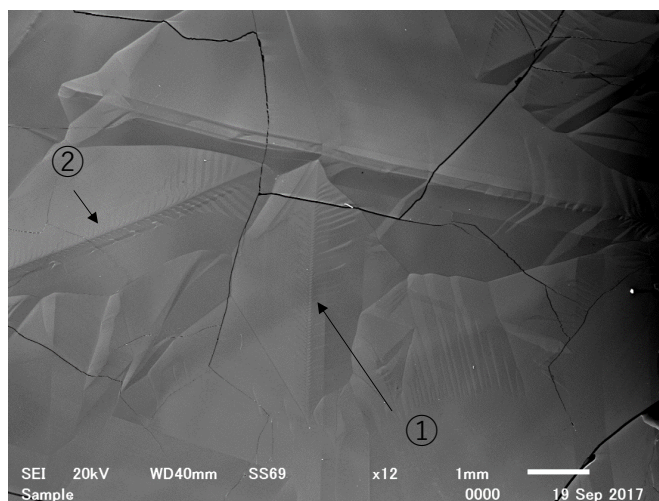


図 3-38 その場観察実験後の純 Si の SEM 観察結果。

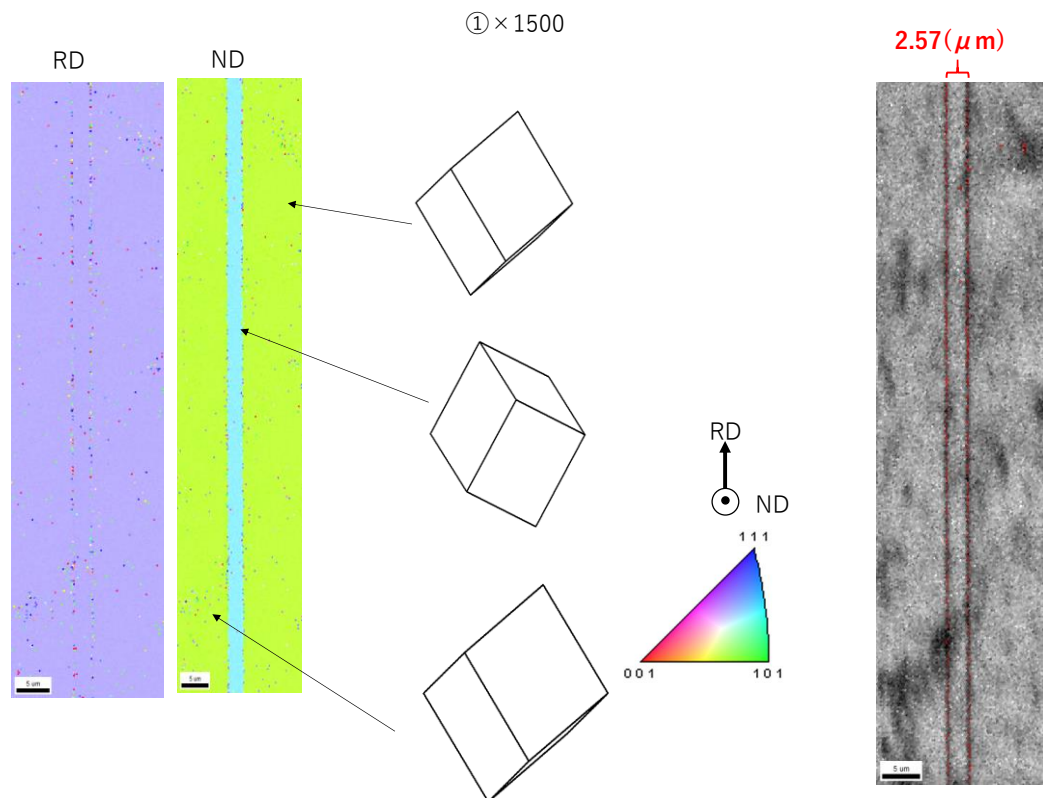


図 3-39 純 Si のデンドライトの方位解析結果（図 3-38 中の①のデンドライト）。

図 3-39 中に示した色付けされた図は結晶方位によって配色したものであり、図中の標準ステレオ三角形の配色に対応した方位を表している。また、ND は試料の表面方向（紙面方向）の方位であり、RD は表面に対して垂直な方向（紙面に対して垂直上方向）の方位を表している。つまり、この試料においては、RD 方向がデンドライトの優先成長方位を表している。試料の各領域の 3 次元的な方位の傾きは立方晶の傾きで表している。図 3-39 では、このデンドライトの優先成長方位は $\langle 112 \rangle$ 方向（RD マップ；青紫色）であり、試料表面方向は $\langle 110 \rangle$ 方向（ND マップ；緑色）であることがわかる。また、図 3-39 の右図は結晶粒界を色で配色した図であり、 $\Sigma 3$ 双晶界面を赤線で示してある。このように、純 Si では、従来の報告通り、優先成長方向が $\langle 112 \rangle$ 方向でデンドライトの背骨部分に 2 つの双晶界面が存在していた。双晶界面の間隔は $2.57 \mu\text{m}$ であった。このように、その場観察実験を行った試料に対して方位解析を行うことで、デンドライト

の優先成長方位と双晶界面の有無および双晶界面の間隔を測定することができる。

図 3-40 は $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子を観察した試料の SEM 観察結果である。純 Si の場合と同様に、矢印の場所にデンドライト結晶が観察される。

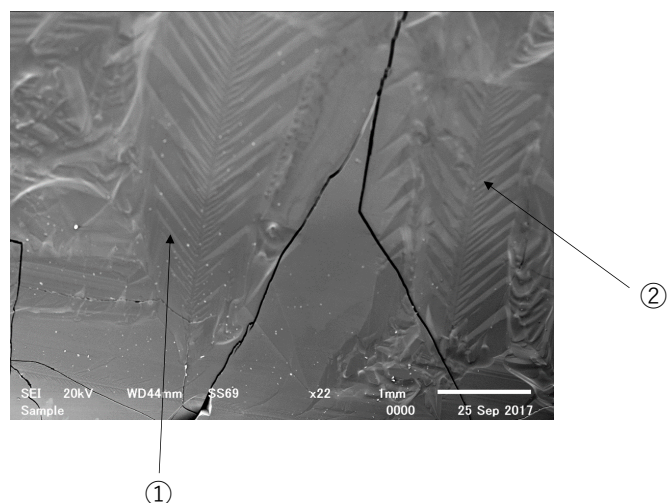


図 3-40 その場観察実験後の $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ の SEM 観察結果。

図 3-40 で観察される、①および②のデンドライト結晶に対して方位解析を行った結果を図 3-41 および図 3-42 に示す。いずれの方位解析を行った観察倍率は 2000 倍であった。RD マップがデンドライトの優先成長方位を表しているが、いずれも $\langle 110 \rangle$ 方向が優先成長方位であった。また、いずれのデンドライト中にも $\Sigma 3$ 双晶界面が 2 つ存在しており、双晶界面の間隔は $7.96\mu\text{m}$ および $5.43\mu\text{m}$ であった。

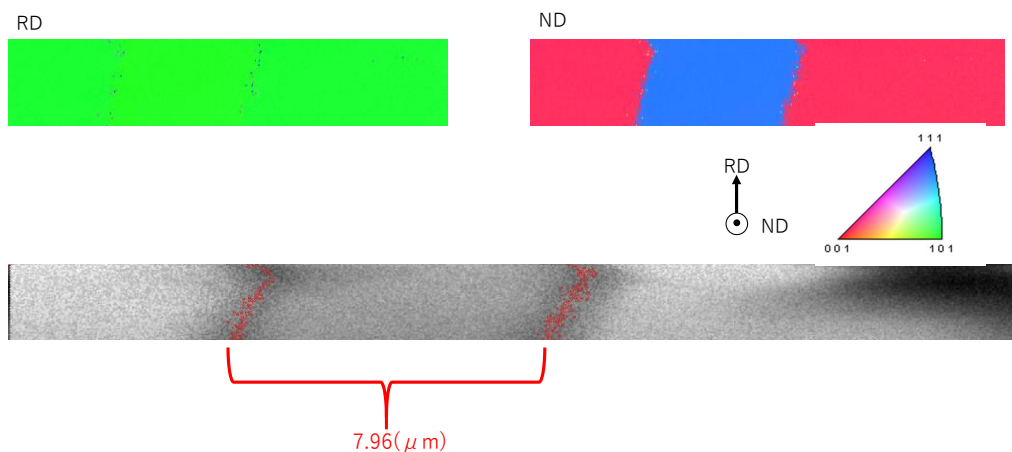


図 3-41 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ のデンドライトの方位解析結果（図 3-33 中の①のデンドライト）。

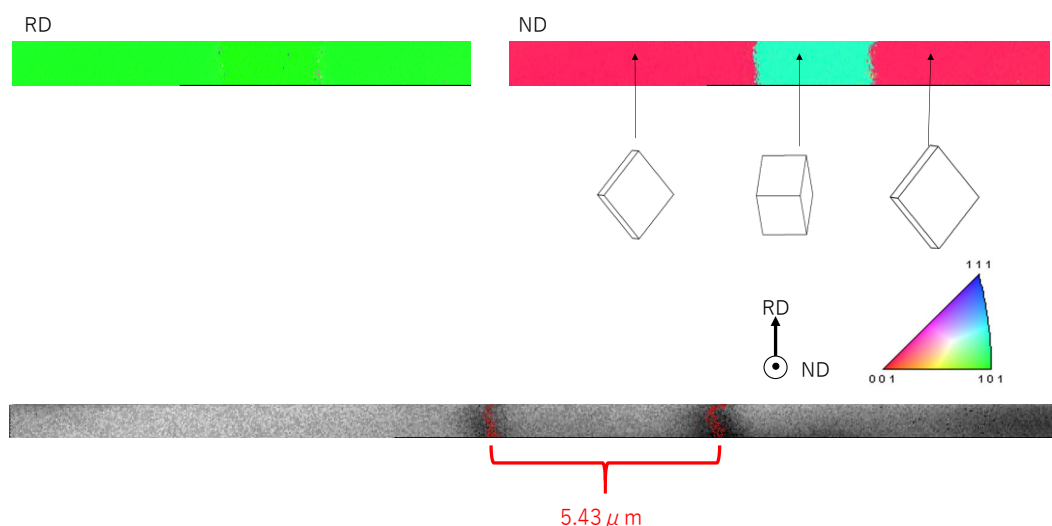


図 3-42 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ のデンドライトの方位解析結果（図 3-33 中の②のデンドライト）。

同様に、全ての試料に対して SEM 観察でデンドライトの場所を特定した後、EBSP による方位解析を行い、デンドライトの優先成長方位と双晶界面の間隔を測定した。図 3-43～図 3-48 に $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 、 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 、 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 、 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 、 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ のデンドライトの方位解析結果を示す。なお、 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ の試料も解析を試みたが、その場観察実験後の試料の状態が悪く、EBSP による解析

ができなかった。

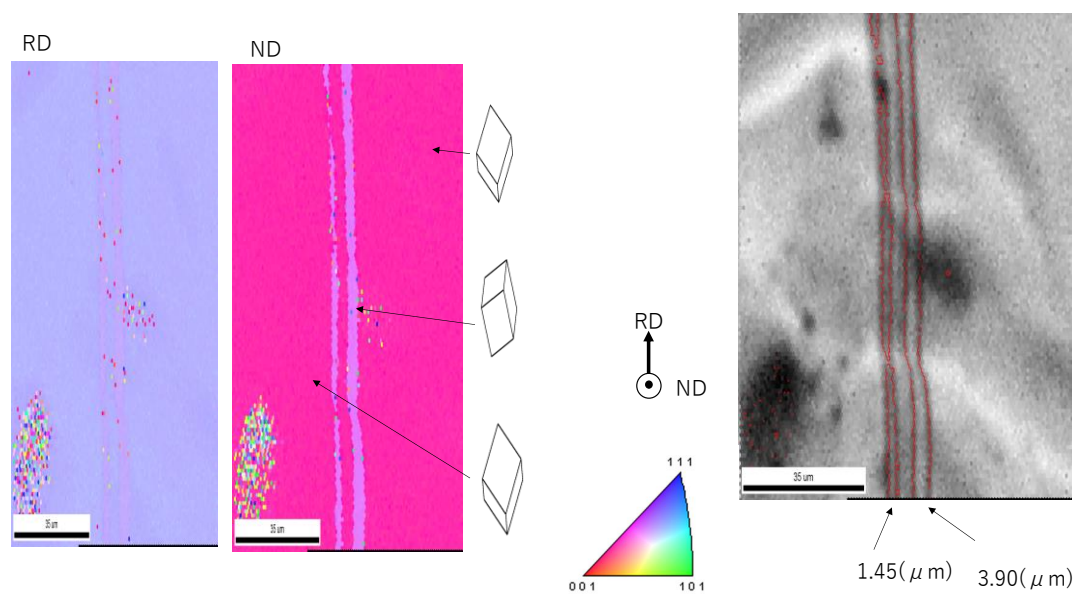


図 3-43 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ のデンドライトの方位解析結果。

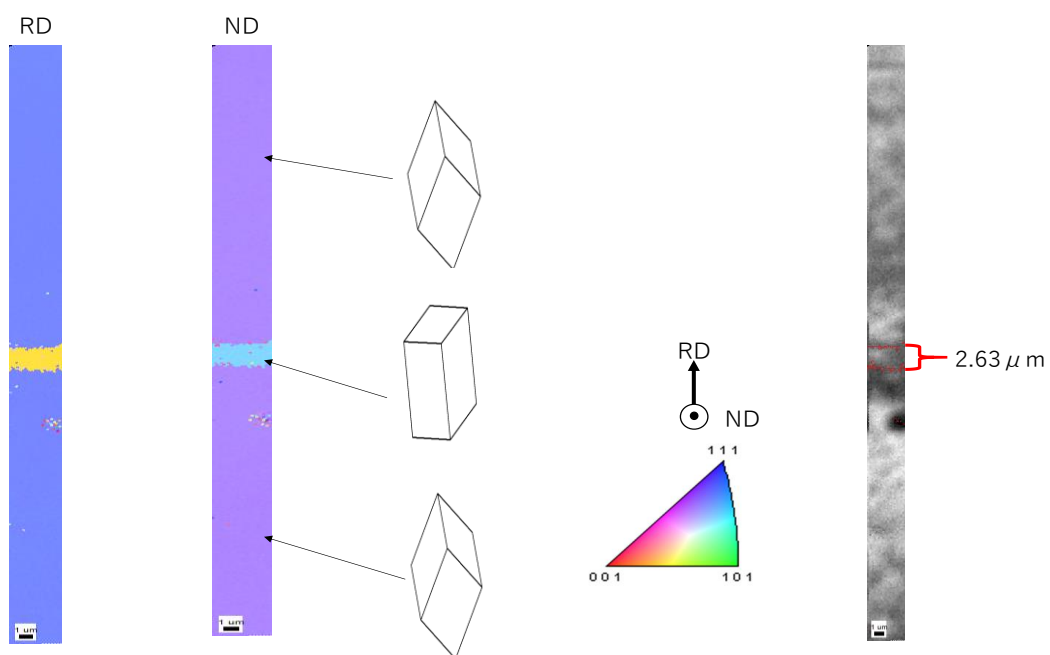


図 3-44 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ のデンドライトの方位解析結果。

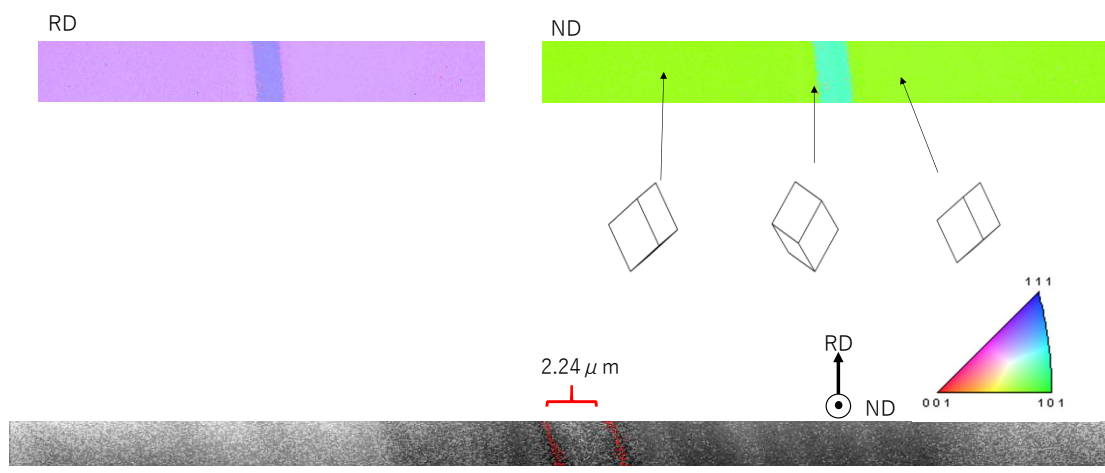


図 3-45 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ のデンドライトの方位解析結果。

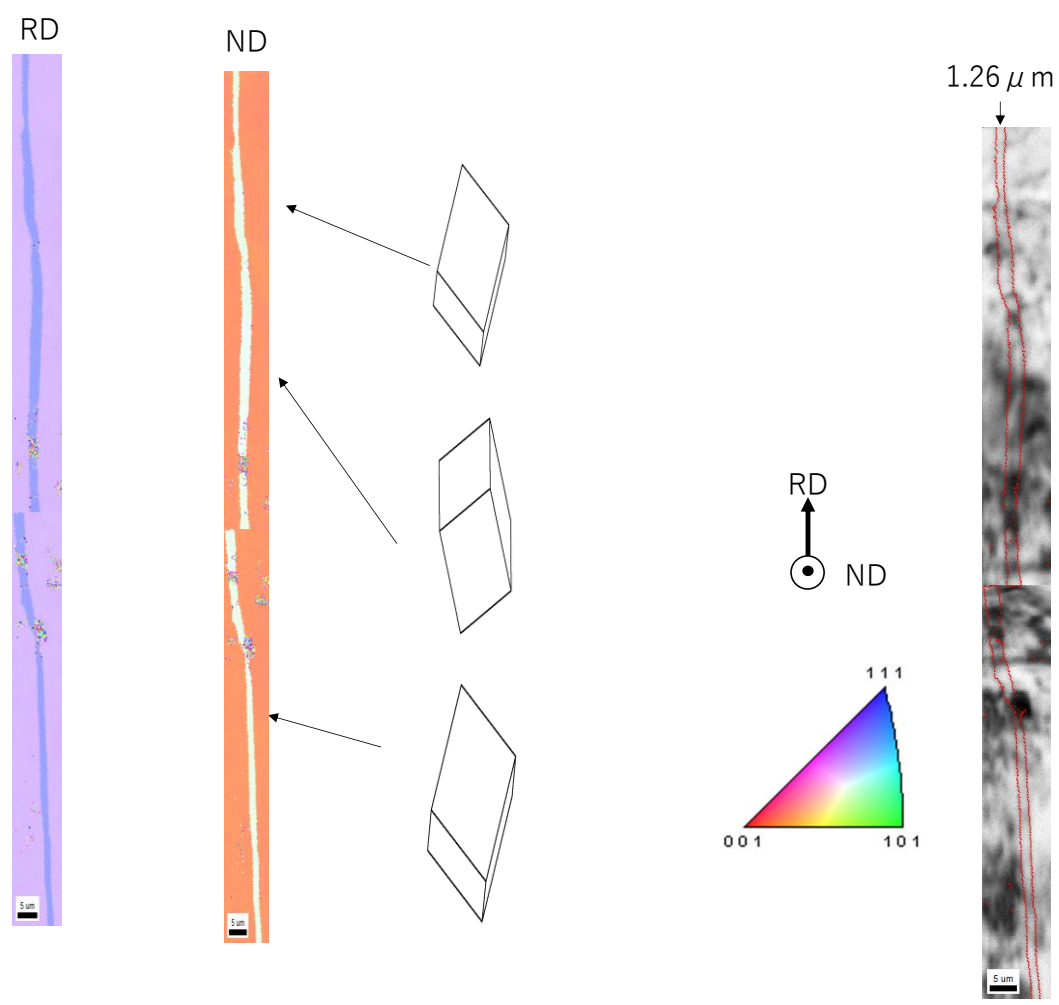


図 3-46 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ のデンドライトの方位解析結果。

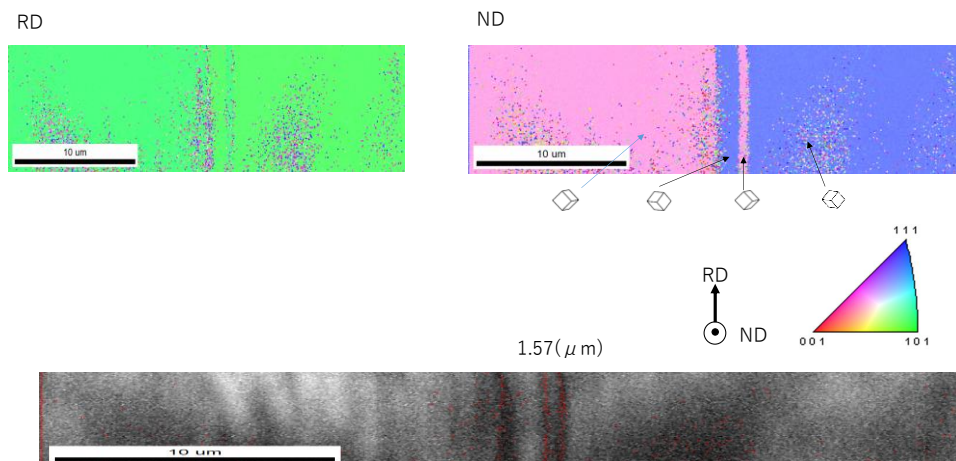


図 3-47 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ のデンドライトの方位解析結果。

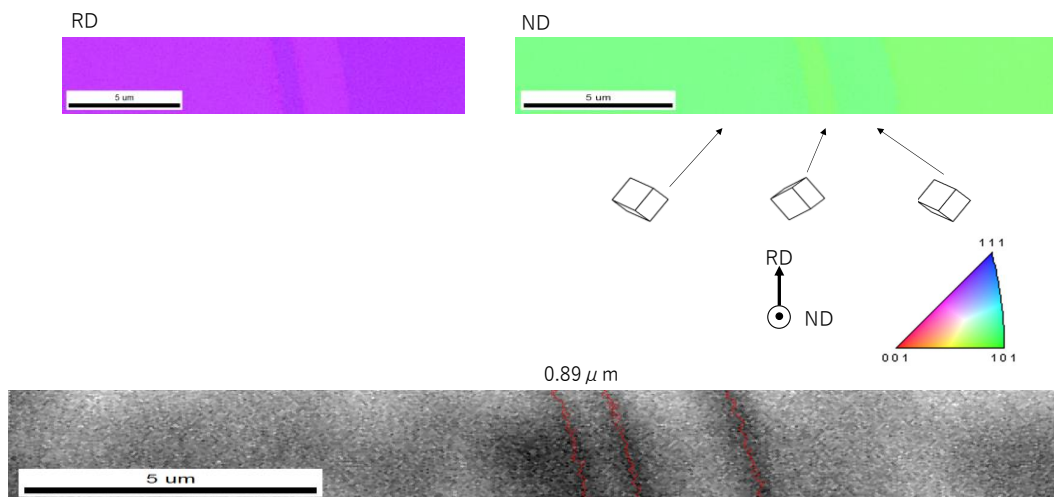


図 3-48 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ のデンドライトの方位解析結果。

以上のように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライトの組織を幅広い組成で行った結果、いずれのデンドライト中にも $\Sigma 3$ 双晶界面が 2 つ以上存在しており、純 Si や純 Ge で報告されているものと同様のデンドライトであることがわかった。優先成長方位も $\langle 112 \rangle$ 方向と $\langle 110 \rangle$ 方向の両方が観察され、純 Si や純 Ge と同様の結果となった。

3.2.3 考察

3.2.3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶デンドライトの成長メカニズム

本研究において、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライト成長について、成長過程の直接観察および組織解析を行った結果、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶デンドライトは純 Si や純 Ge と同様に双晶界面が存在するタイプのデンドライトであることがわかった。このように、双晶界面が存在するデンドライトでは、その成長様式に双晶界面が大きく影響を及ぼす[65]。図 3-49 は双晶界面を 2 つ含んだ結晶の成長モデルである[65]。この成長モデルは純 Si のデンドライト成長において提案されたものであるが、ダイヤモンド構造を有する $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 結晶も、Si と同様に最も成長速度が遅い {111} 面で表面が囲まれていると考えられるため、図 3-49 に示すモデルでデンドライト成長を説明できると考えられる。双晶界面が存在することにより、成長界面には凹入角と呼ばれる 141° の溝が、2 つの双晶界面のうちの片側の成長界面に形成される。この凹入角では、優先的に融液中の原子が取り込まれるため成長速度が大きくなる。この優先成長により結晶が成長すると、三角形の形状の結晶となり、この段階で成長界面の凹入角が消滅する。しかしながら、表面の {111} 面の成長は継続的に起こるため、この三角形の結晶が、もう一方の双晶界面まで成長すると、この双晶界面において新たに凹入角が形成され、優先成長が起こる。これを繰り返しながらデンドライト結晶は成長する。

図 3-49 のモデルでデンドライトが成長する場合、デンドライトの成長速度 (V_{dend}) は(3-6)式のように表すことができる。

$$V_{\text{dend}} = \frac{h}{2(h/V_1 + d/V_2)} + V_2 \quad (3-6)$$

(3-5)式中の、 h 、 V_1 、 V_2 、および d は、それぞれ、凹入角で優先成長する結晶の三角形の高さ、凹入角における結晶成長速度、{111} 面の成長速度、および双晶界面の間隔である。(3-5)式から、デンドライト中に存在する双晶界面の間隔が成長速度に影響を及ぼすことがわかる。本実験における方位解析により測定し

た、デンドライトの双晶界面の間隔と初期融液の Ge 濃度の関係を図 3-50 に示す。Ge 濃度が増加すると、双晶界面の間隔が狭くなる傾向があるが、双晶界面の形成には融液の過冷却度の影響もあるため、ここでは、Ge 濃度と双晶界面の間隔に関して議論を避ける。

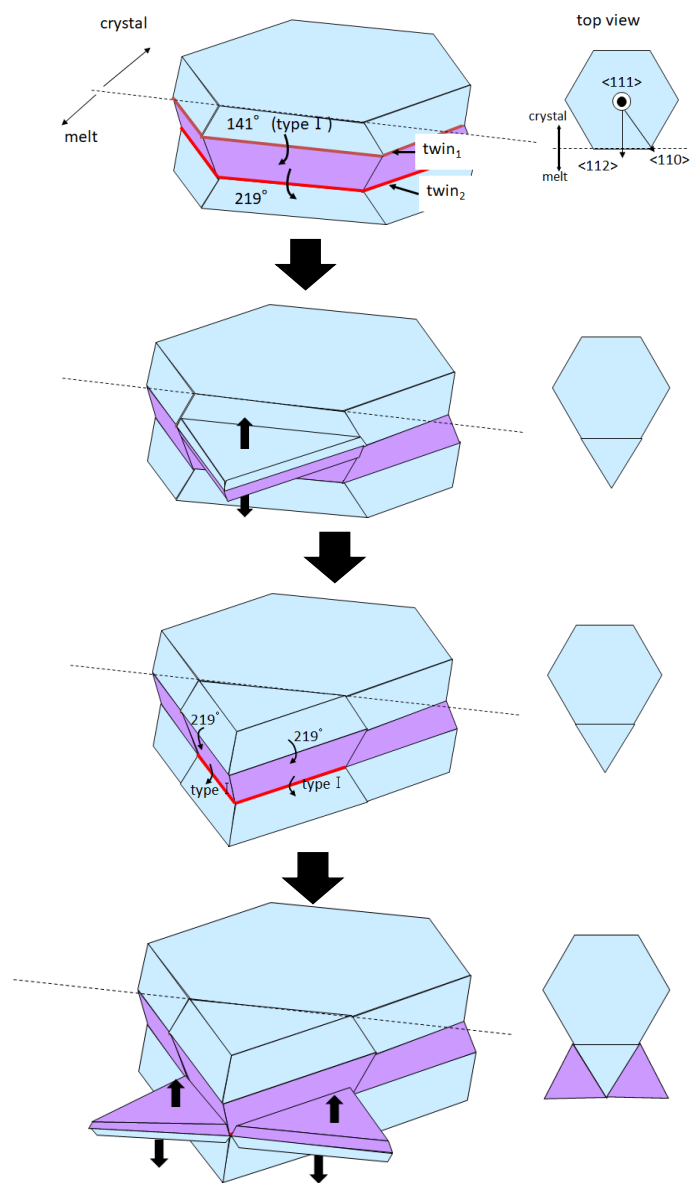


図 3-49 双晶界面を有するデンドライトの成長モデル[65]。

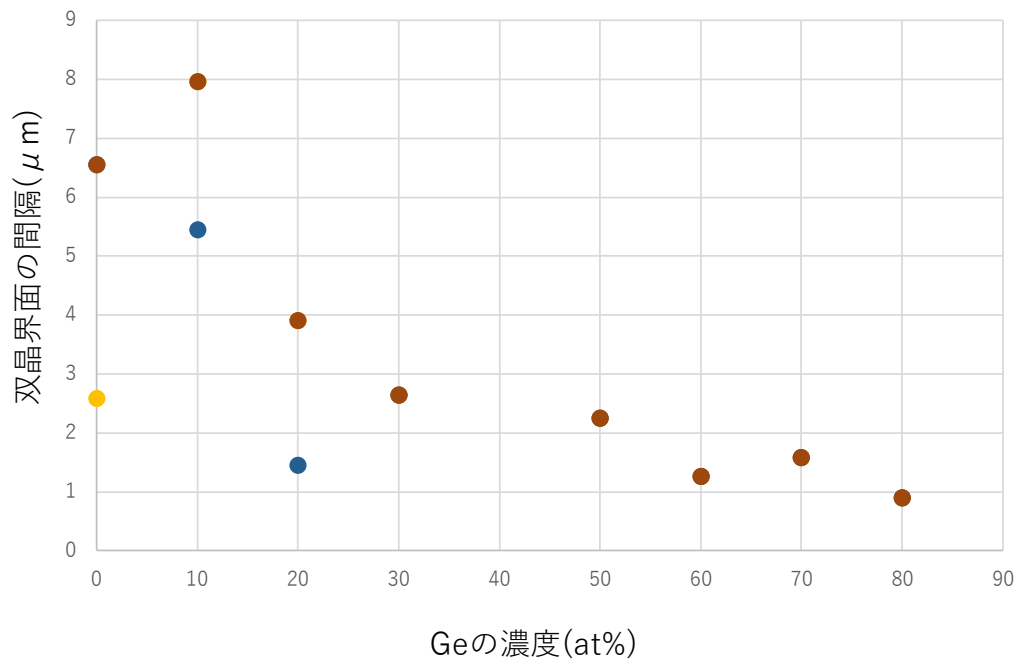


図 3-50 本研究で観察されたデンドライト結晶の双晶間隔と初期 Ge 濃度の関係。

次に、各デンドライト中の双晶界面の間隔と成長速度の関係を図 3-51 に示す。比較のため、(3-6)式を用いて計算した結果を点線で示す。なお、計算では、(3-6) 式中の h 、 V_1 、および V_2 は定数とした。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライト成長においても、双晶界面の間隔がデンドライト成長の速度に影響を及ぼす傾向が観察される。しかしながら、実験値と計算値は一致しているとは言いがたい。(3-6) 式において定数とした V_1 および V_2 は、実際には結晶化の駆動力に応じて変化する。本研究における、その場観察実験では、デンドライトの成長過程を直接観察することはできたが、成長界面における融液の過冷却度（結晶化の駆動力）を実測することができていない。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶においては、固液界面における組成分布による融点変化によって結晶化の駆動力が変わるため、より詳細なデンドライト成長メカニズムを知るためには、成長界面における温度もしくは組成分布の実測が必要である。

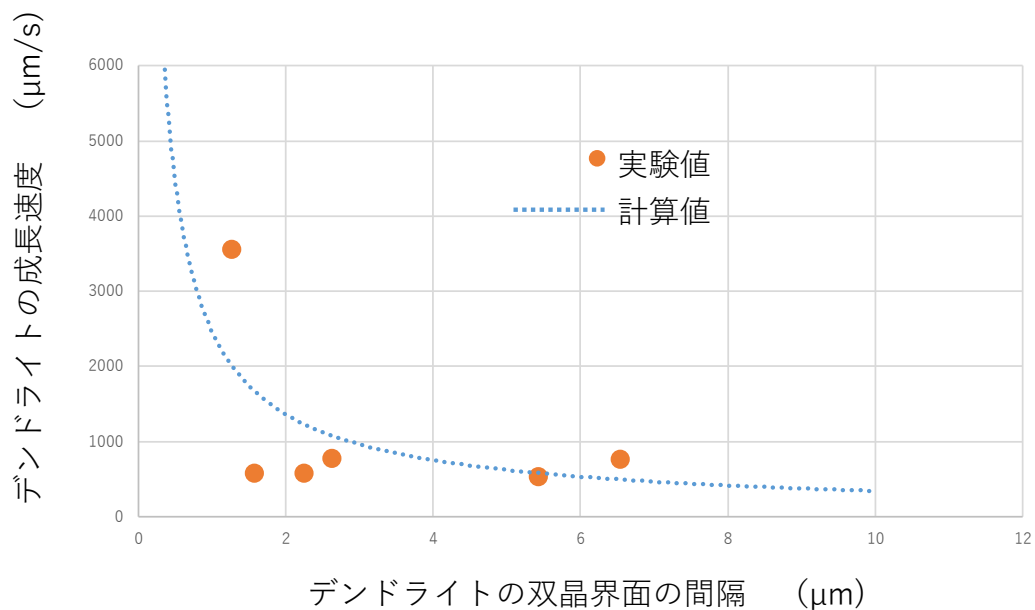


図 3-51 本研究で観察されたデンドライトの双晶界面の間隔と成長速度の関係。

3.2.4 まとめ

本研究では、様々な組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液からデンドライト結晶が成長する様子を観察することに成功した。観察されたほとんどのデンドライトは、従来報告されている純 Si や純 Ge のデンドライトと同様の成長形態、構造を有していた。これらのデンドライトの成長速度は、双晶間隔に大きく影響を受けることが示された。

一方、金属合金のデンドライトのように、主幹から 2 次枝が発生しているような形状の結晶も観察された。この結晶の組織解析が出来ていないため詳細な議論はできていないが、今後、優先成長方位や双晶の有無などを調べることにより、本結晶の発現条件や成長メカニズムの解明が期待される。

3.3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化

結晶の一方向成長過程に生じる固液界面不安定化現象（平坦な固液界面が波状あるいはジグザグファセット状に変化する現象）は、これまで純 Si や純 Sb などの単結晶を中心に、その場観察実験が行われてきた[66-68]。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶単結晶においても、計算機シミュレーションやその場観察実験によって固液不安定化によるセル状組織の形成が報告されている[17, 49]。チョクラルスキー法などによる $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のバルク単結晶成長実験においても、成長過程にしばしばセル化や多結晶化が生じることが知られている[39, 40]。一方、バルク多結晶における固液界面不安定化現象に関しては、ほとんど研究が行われていない。近年、当グループでは、純 Si 多結晶の固液界面不安定化現象を直接観察し、結晶粒界が界面不安定化に影響を及ぼすことを報告している[50]。しかしながら、多結晶の固液界面不安定化に関する研究は始まったばかりであり実験データが依然不足している。本研究では、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 多結晶からの結晶成長過程を直接観察することにより、多結晶の固液界面不安定化に関する知見を得ることを目的とする。

3.3.1 実験方法

高純度の Si (11N) と Ge(5N)の原料を所望の組成になるように秤量した。原料表面に付着した油脂成分を取り除くためにアセトンに浸して 5 分間超音波洗浄した。その後、超純水ですすいだ後、表面の酸化膜を取り除くために弗酸水溶液に 30 分程度浸した。その後、超純水で十分にすすいだ後、窒素ガスで乾かした。これらの原料を石英坩堝に充填し、その場観察実験を行った。

その場観察実験では、原料を結晶成長炉内にセットし、ロータリーポンプで炉内を真空排気した。その後、高純度 Ar ガス(99.9999%)で充填した。実験中は Ar ガスを流し続けた。約 30 分かけて、原料の融点以上に加熱して完全に融解させた。左右のヒーターの温度差を $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ にしたままゆっくりと冷却し、坩堝の片方から結晶成長を開始させた。平らな界面が現れたら両側を急激に冷却し、成

長速度を変化させ、固液界面の形状変化の様子を CCD カメラを搭載したデジタルマイクロ스코プで観察した。結晶の成長速度は録画した動画を解析して求めた。なお、本実験では、種結晶を用いずに一方向成長を行っているため、成長する結晶は多結晶となっている。

3.3.2 実験結果

3.3.2.1 固液界面形状変化の直接観察

図 3-52 は、純 Si 多結晶の固液界面形状変化を観察した結果である。録画された動画の一部を 1 秒間隔の静止画にして示してある。図の右側の黒いコントラストの部分が結晶で左側が融液である。最初、平坦だった固液界面が時間が経つにつれ、ジグザグ状に変化する様子が観察された。

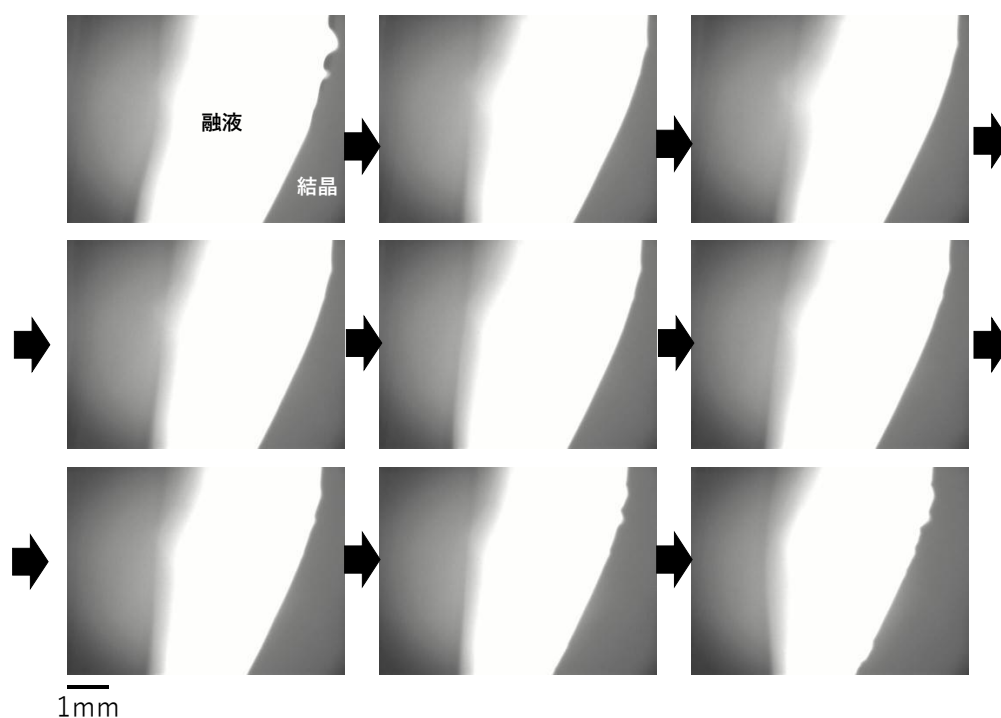


図 3-52 純 Si の固液界面形状変化の観察結果(各画像の右側が結晶)。

図 3-53 は、 $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ の固液界面形状変化を観察した結果である。図 3-52 で示した純 Si の場合と同様に、最初、平坦であった固液界面が時間が経つにつれ、ジグザグ状に変化する様子が観察された。

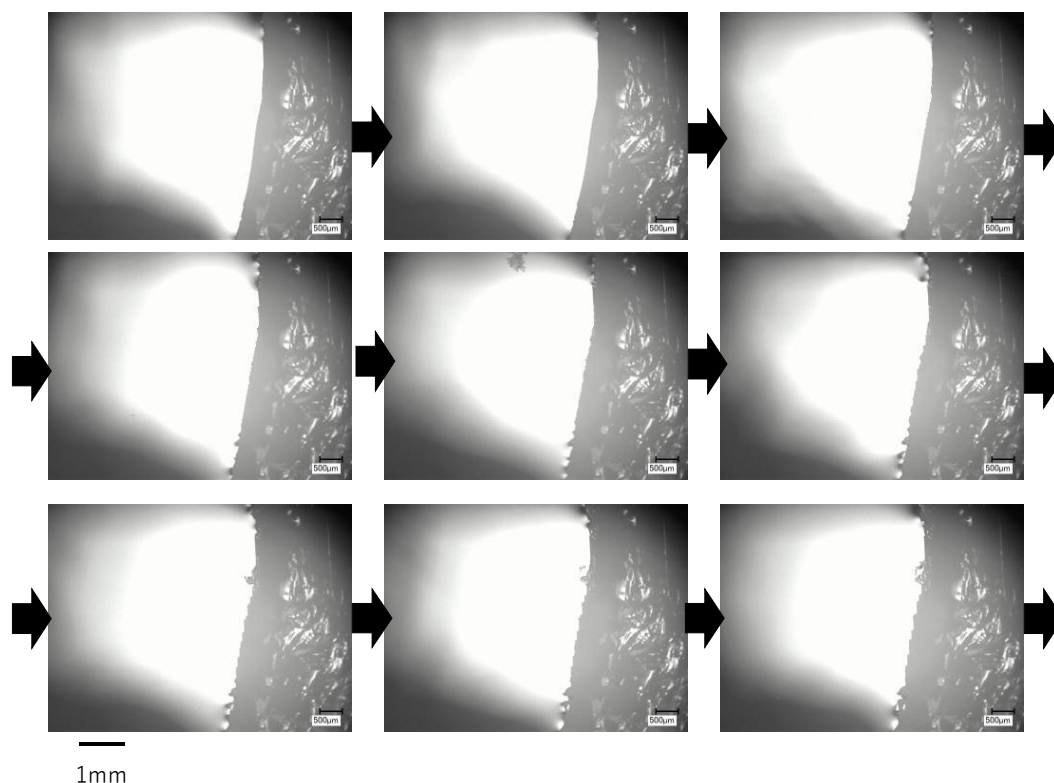


図 3-53 $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ の固液界面形状変化の観察結果(各画像の右側が結晶)。

同様の実験を、 $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ 、 $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ 、および $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ においても行った(図 3-54～図 3-56)。図 3-51～図 3-56 の結果からわかるように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶において Ge 組成が 0～9at% と低い範囲においては、いずれも平坦な固液界面がジグザグ状に変化する様子が観察された。これは、平坦な固液界面に揺らぎが発生し、この揺らぎが成長することによりジグザグ状の界面が形成されたものである。このように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶多結晶においても、これまで報告されている単結晶の

結果と同様に固液界面不安定化が観察された。

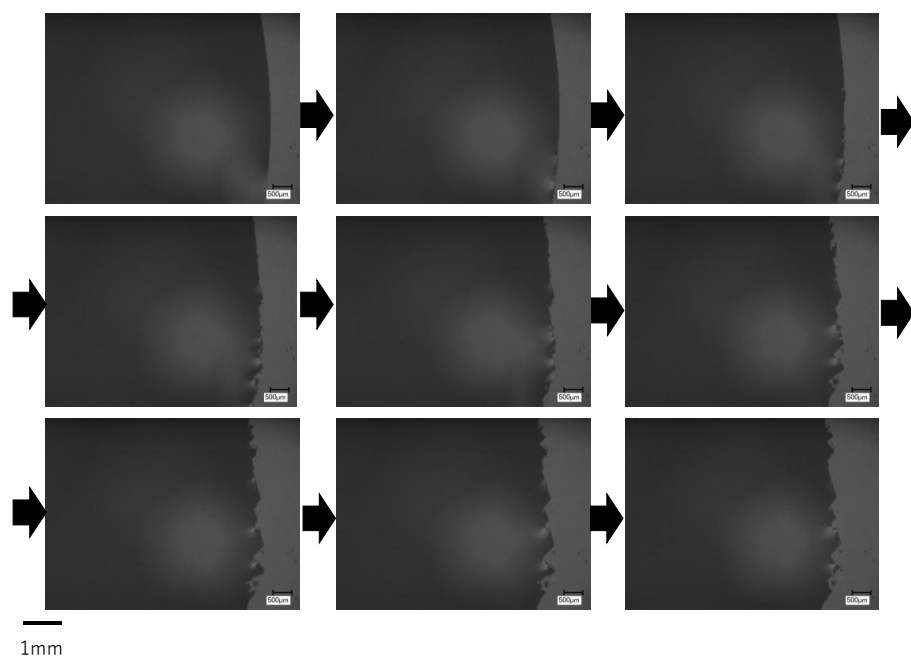


図 3-54 $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ の固液界面形状変化の観察結果(各画像の左側が結晶)。

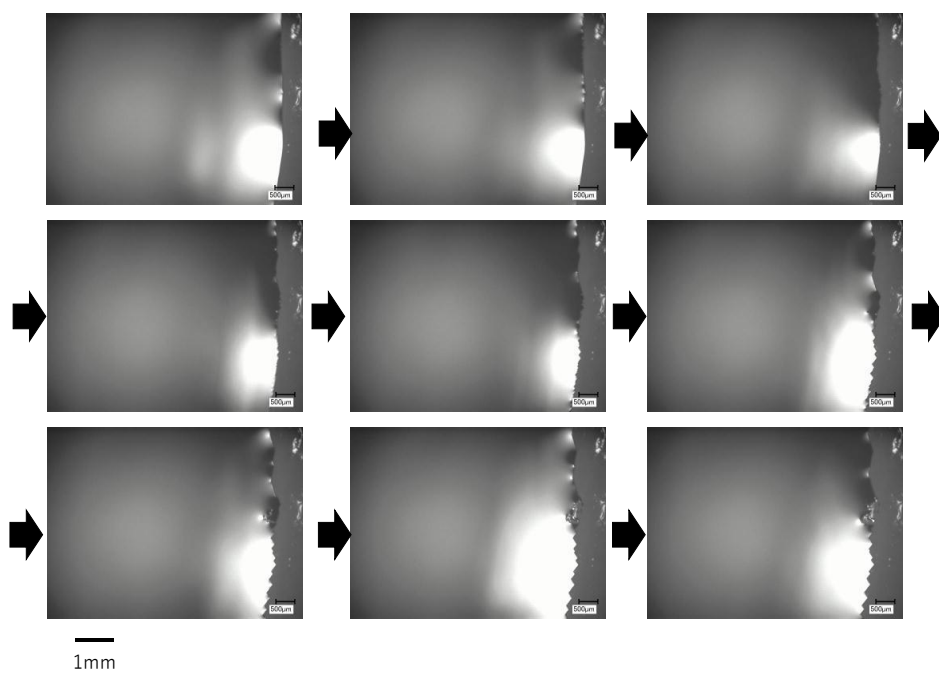


図 3-55 $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の固液界面形状変化の観察結果(各画像の右側が結晶)。

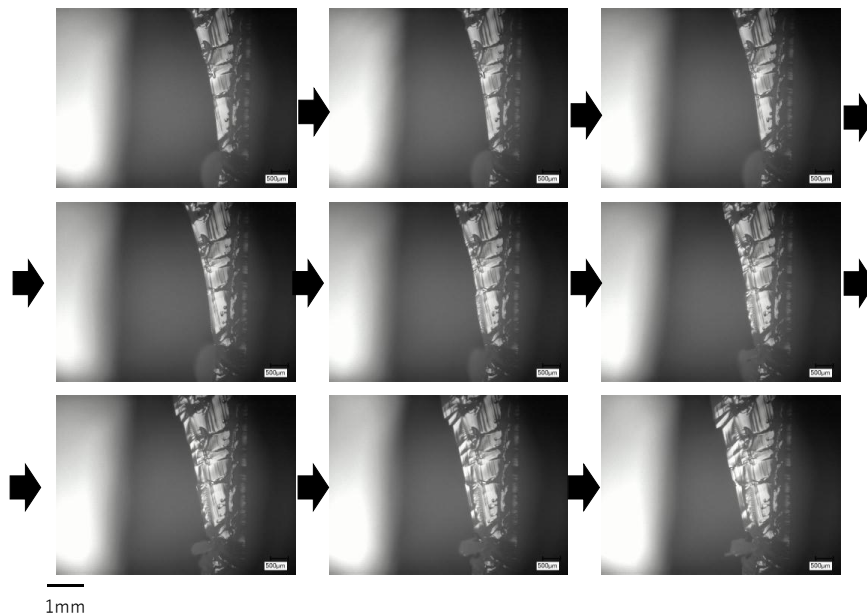


図 3-56 $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ の固液界面形状変化の観察結果(各画像の右側が結晶)。

図 3-57 は、 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ の固液界面形状変化を観察した結果である。冷却条件は、図 3-51～図 3-56 までと同様であったが、これまでとは明らかに成長様式が異なっていた。平坦な固液界面は時間が経ってもほとんど形状変化せずにいる。その後、平坦な固液界面からデンドライト成長が発現した。本実験条件では、Ge 組成が 10at%以上の試料では、固液界面不安定化が観察されず、図 3-57 の結果と同様、平坦な固液界面からデンドライト成長が発現した。

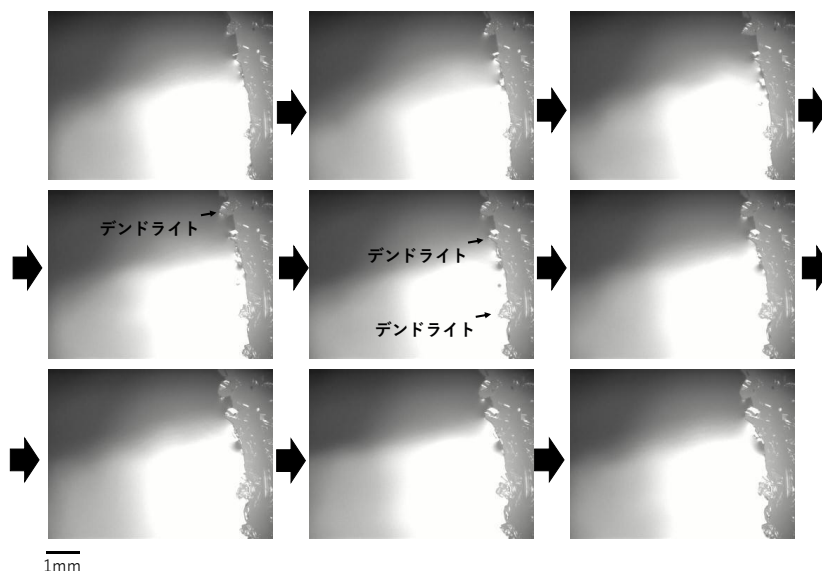


図 3-57 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ の固液界面形状変化の観察結果(各画像の右側が結晶)。

3.3.2.2 固液界面形状変化と結晶成長速度

図 3-52～図 3-56 で示したように、純 Si および $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0.09$) の固液界面形状は、成長初期は平坦な形状であったが、成長が進むにつれてジグザグ状の界面へと変化する様子が観察された。本節では、固液界面形状と結晶成長速度の関係を調べるために、各試料の成長速度を実測した。

図 3-58(a)は、図 3-1 で示した純 Si の試料の固液界面の位置変化を 0.5 秒間隔でトレースした図である。固液界面不安定化が起こる成長速度を算出するために、図 3-58 (a) 中の赤線で示した場所・時間範囲で界面の移動距離を実測した(図 3-58(b))。図 3-58(b) より、界面の移動距離は時間に対して線形に変化しており、この傾きから成長速度を求めることが出来る。本試料において、平坦な固液界面が不安定化を起こし、ジグザグ状の界面に変化する成長速度 (V) は、 $V = 175 \mu\text{m}/\text{sec}$ であった。

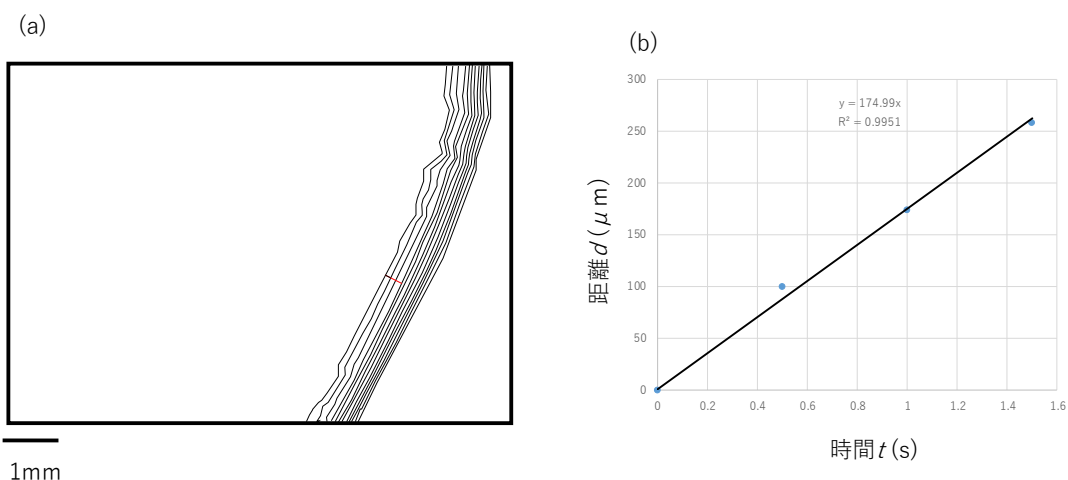


図 3-58(a)純 Si の固液界面の 1sec 間隔のトレース図。(b) 界面の時間に対する移動距離。

図 3-59(a)(b)は、(a) $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ の固液界面形状変化のトレース図と(b)固液界面不安定化が発現する時の界面の時間に対する移動距離である。これより、本試料では、固液界面不安定化が発現する速度は、 $V=38\mu\text{m}/\text{sec}$ であった。図 3-7 で示した純 Si に比べると、1 桁遅い成長速度で界面不安定化が起こったことがわかる。

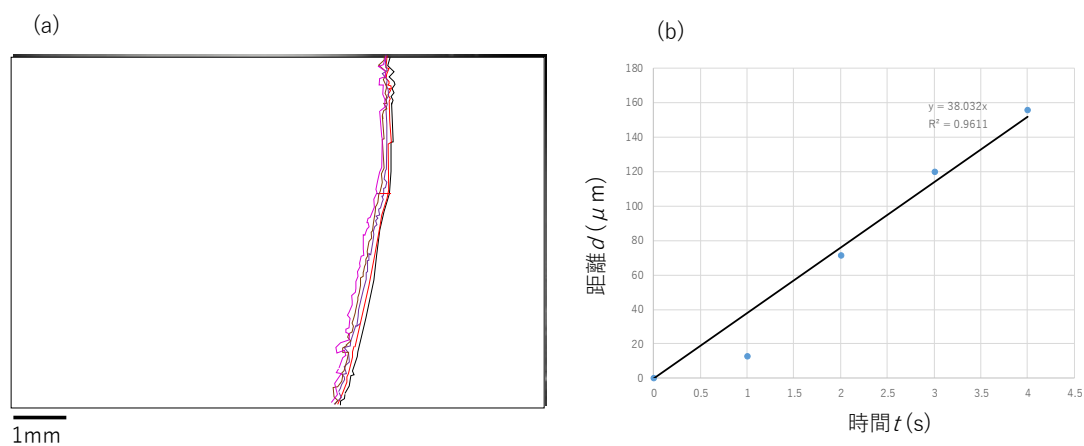


図 3-59(a) $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ の固液界面の 1sec 間隔のトレース図。(b) 界面の時間に対する移動距離。

同様の解析を $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ 、 $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ 、および $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ においても行った（図 3-60～図 3-62）。それぞれの試料で固液界面不安定化が発現する成長速度は、 $V=47.8\mu\text{m}/\text{sec}$, $64\mu\text{m}/\text{sec}$, および $29.2\mu\text{m}/\text{sec}$ であった。

以上のように、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶多結晶では、純 Si 多結晶に比べて固液界面不安定化が発現する成長速度が低下することが示された。純 Si 単結晶と $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶単結晶の比較においても同様の傾向が報告されている[69]。

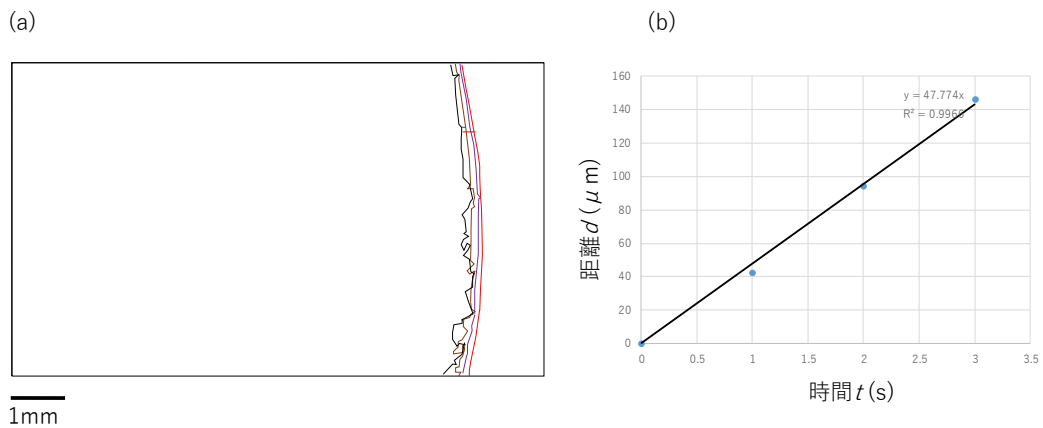


図 3-60 (a) $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ の固液界面の 1sec 間隔のトレース図。 (b) 界面の時間に対する移動距離。

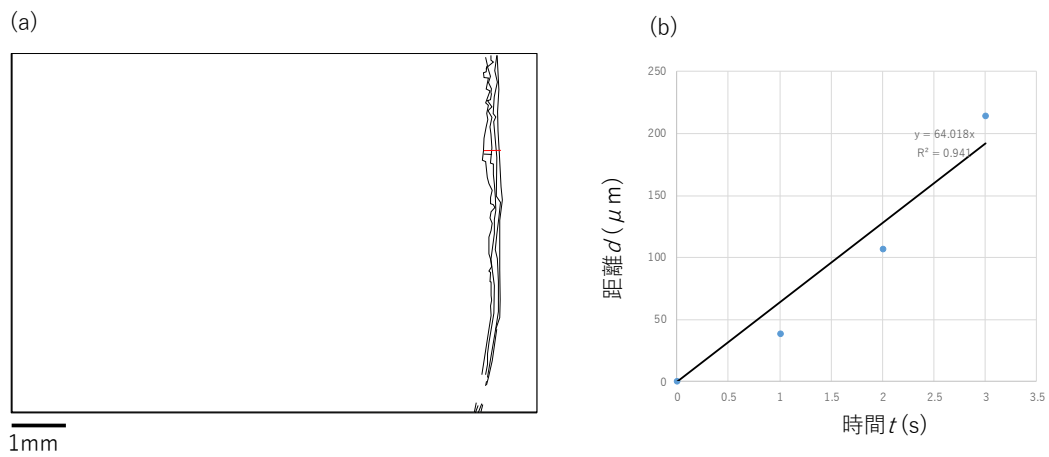


図 3-61 (a) $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ の固液界面の 1sec 間隔のトレース図。(b) 界面の時間に対する移動距離。

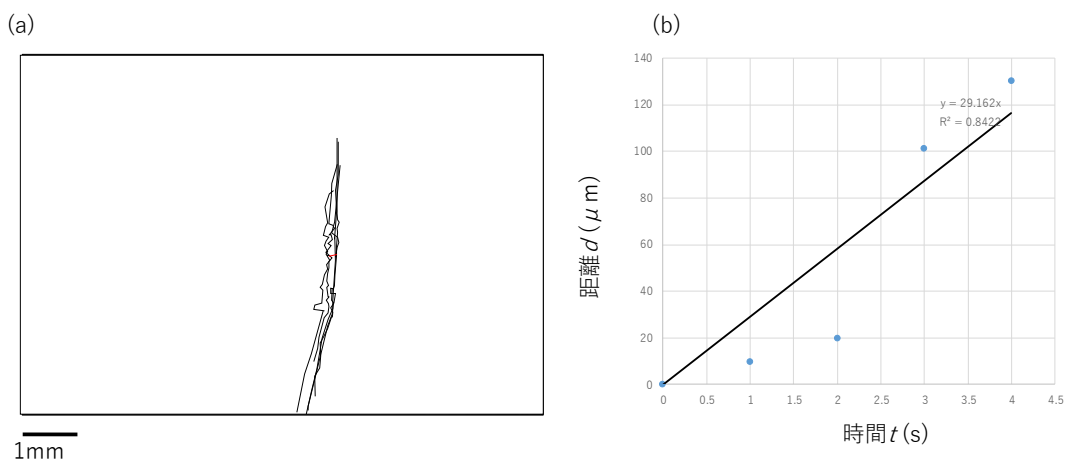


図 3-62(a) $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}$ の固液界面の 1sec 間隔のトレース図。(b) 界面の時間に対する移動距離。

3.3.3 考察

3.3.3.1 Si_{1-x}Ge_x 混晶における固液界面不安定化

本研究では、Si-rich 側の Si_{1-x}Ge_x 融液 ($0 \leq x \leq 0.09$) からの Si_{1-x}Ge_x 多結晶の一方方向成長過程の観察において、平坦な固液界面が不安定化する様子を観察することに成功した。固液界面不安定化が起こる成長速度を、純 Si 多結晶と Si_{1-x}Ge_x 混晶多結晶で比較すると、Si_{1-x}Ge_x 混晶の方が小さい成長速度で固液界面不安定化が起こることが実験的に示された。ここでは、固液界面不安定が起こる成長速度の、Ge 濃度依存性について考察する。

図 1-5 で説明したように、純 Si などの 1 成分系においては、固液界面における融液側の温度勾配の正負によって、平坦な固液界面が保たれるか不安定化が起こりジグザグ状のファセット界面が形成されるかが決定される。一方、本研究で対象とした Si_{1-x}Ge_x 混晶においては、温度勾配だけでなく、組成勾配の影響も考慮しなければならない。

そこで、Si_{1-x}Ge_x 混晶の固液界面における結晶成長の駆動力について検討する。図 3-63(a)のように、Si_{1-x}Ge_x 混晶の平坦な形状の固液界面を考える。初期融液の Ge 濃度を、図 3-63 (c)に模式的に示した Si-Ge 状態図中の C_1 として、結晶成長中の固液界面温度を T^* とする。この時、固液界面における液相の Ge 濃度は液相線濃度 (C_L^*) となっているはずであり、固液界面から離れると Ge 濃度が減少する。つまり、液相側の Ge 濃度は、図 3-63 (b)で示したような濃度分布になる。Si_{1-x}Ge_x 混晶では、融点が組成に応じて液相線に沿って変化するので、図 3-63 (b)の濃度分布に対応した融点変化を模式的に描くと図 3-63(d)のようになる。今、定常状態における固液界面近傍の濃度分布は (3-7) 式で表される。

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + V \frac{dC_L}{dx} = 0 \quad (3-7)$$

D_L は液相中の Ge の拡散係数、 V は固液界面の移動速度 (結晶成長速度) である。

(3-7) 式を解くための境界条件は、固液界面における濃度が平衡分配係数 k ($k = C_1/C_L$) に従う、つまり $C_L = C_1/k$ と、固液界面から無限に離れた液相の濃度は初期融液濃度 (C_1) となる、つまり $C_L = C_1$ (at $x = \infty$) の 2 条件である。

また、固液界面における溶質 (ここでは Ge) の保存を考慮すると、固液界面に

における液相の濃度勾配は、(3-8) 式で表せる。

$$\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{V}{D_L} C_L^* (1 - k) \quad (3-8)$$

平坦な固液界面が平衡状態にあると仮定すると、固液界面における温度勾配は、状態図における液相線の勾配 (m_L) を用いて、(3-9) 式のように表せる。

$$\left(\frac{dT_L}{dx}\right)_{x=0} = m_L \left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} \quad (3-9)$$

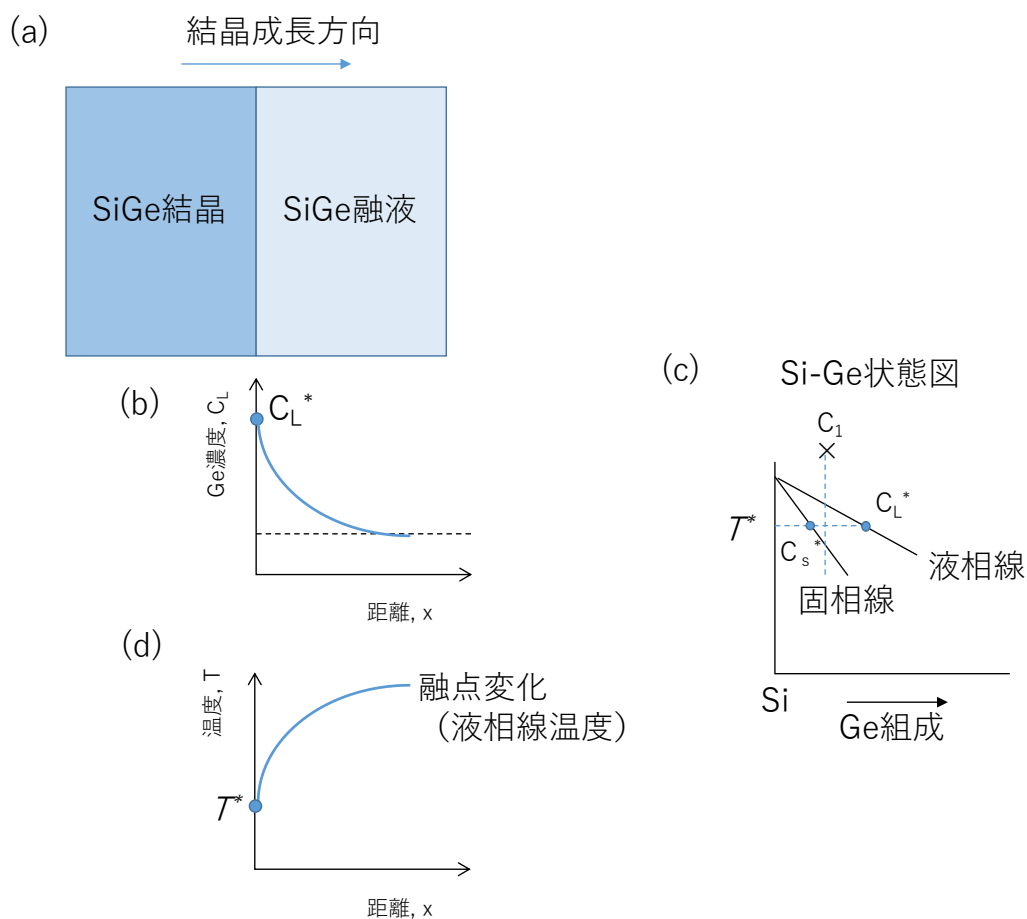


図 3-63 (a) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の平坦な固液界面、(b)固液界面における液相側の Ge 濃度分布、(c)Si-Ge 状態図の模式図、(d)Ge 濃度分布に対応した融点変化。

ここで、固液界面における実際の融液の温度勾配を G_L としたとき、 G_L が液相線の傾き $(dT_L/dx)_{x=0}$ より大きい時は、液相の融点と温度分布の関係は図 3-64(a) のような関係となり、固液界面に揺らぎが発生したとしても、揺らぎの先端の温度が融点よりも高温であるため揺らぎが増幅することではなく、平坦な固液界面が維持される。一方、 G_L が $(dT_L/dx)_{x=0}$ より小さい時は、図 3-64(b) のような関係になり、固液界面に揺らぎが発生すると、揺らぎの先端は融点よりも低い温度となり、結晶化の駆動力が大きいので揺らぎの先端は増幅することが出来、固液界面不安定化が起こる。図 3-13(b) のように、固液界面において実際の液相の温度が、濃度分布により決まる液相組成の融点よりも低くなる領域を組成的過冷却領域と呼ぶ。

図 3-64 (b) のような温度分布が形成される条件は、(3-8) 式および (3-9) 式より、(3-10) 式のように表せる。

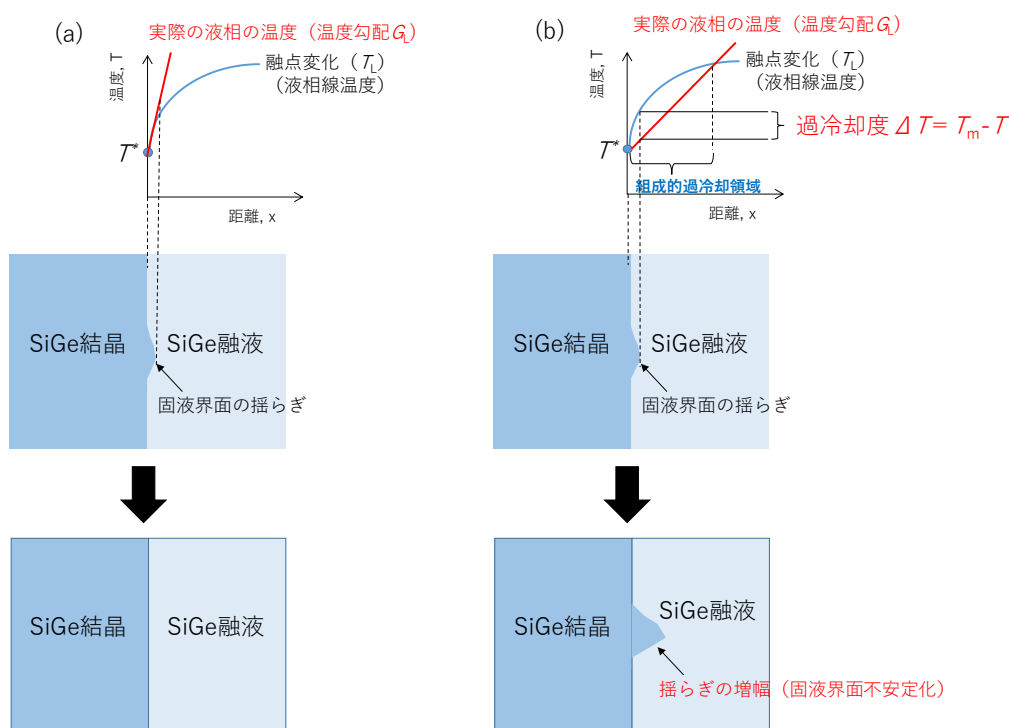


図 3-64 固液界面における液相中の温度分布。(a)実際の液相の温度勾配が液相中の濃度分布に対応した融点よりも大きい場合、(b) 実際の液相の温度勾配が液相中の濃度分布に対応した融点よりも小さい場合。

$$\frac{G_L}{V} \geq -\frac{m_L C_1}{k D_L} (1 - k) \quad (3-10)$$

(3-10)式では、対流の影響を無視した定常成長において、固相の平衡濃度が初期融液の濃度と等しくなるという条件 ($C_s^* = C_1$) を用いている。

(3-10)式を用いて、固液界面不安定が起こる臨界成長速度 (V) の Ge 濃度依存性を計算した結果を図 3-65 に示す。図中には、本研究で実験的に得られた値もプロットした。

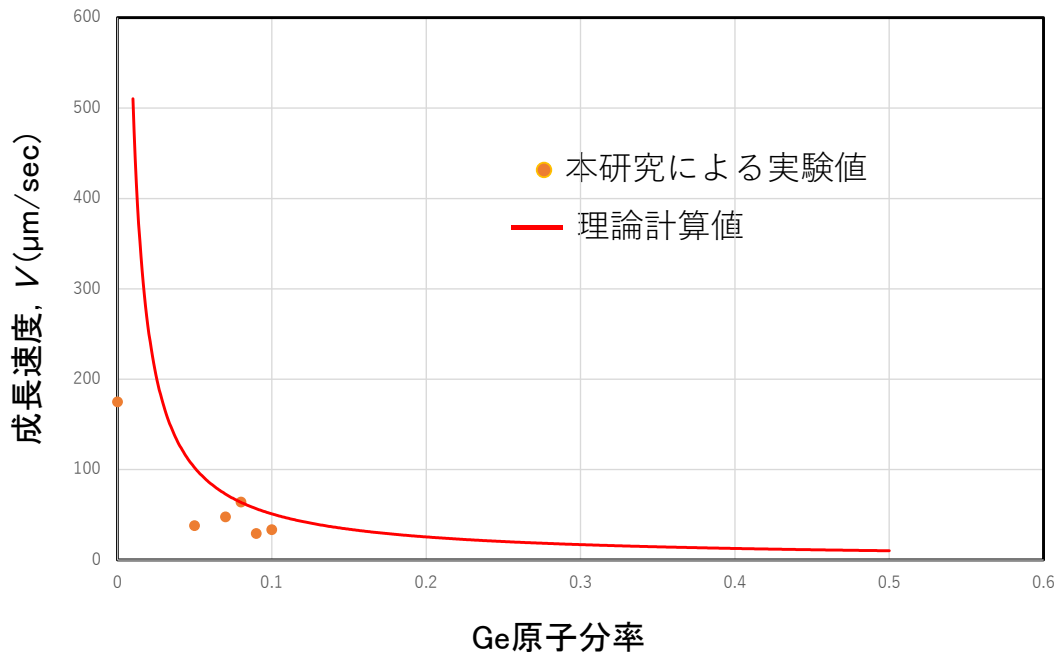


図 3-65 組成的過冷却の影響により固液界面不安定化が生じる臨界成長速度の Ge 濃度依存性。

(3-10) 式中の m_L 、 k 、 D_L 、および G_L は、それぞれ、液相線の傾き、平衡分配係数、液相中の Ge の拡散係数、および液相中の温度勾配であり、 $m_L = 2.68(\text{K/mol}\%)$ [20]、 $k = 0.423$ [20]、 $D_L = 9.4 \times 10^{-3} (\text{mm}^2/\text{sec})$ [21] および $G_L = 8(\text{K/mm})$ を用いた。図 3-65 の実験結果と計算値の比較より、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶においては、Ge が数 at% 混ざるだけで、組成的過冷却の影響により固液界面不安定化が起こる臨界成長速度が純 Si に比べて極端に低下することがわかる。また、実験で得られた臨界成

長速度は計算値より低い値となっている。計算値は、理想的な状態、つまり、単結晶を仮定しているが、本実験では多結晶の固液界面不安定化現象を観察した。多結晶中には、様々な種類の結晶粒界が存在しており、これらが不安定化を促進していると考えられる。近年、純 Si 多結晶の固液界面不安定化の研究において、結晶粒界が不安定化の起点となることが示されている[50]。これにより、Si 単結晶よりも Si 多結晶の方が、臨界成長速度が低くなっている。本実験では、完全に融解した状態から種結晶を用いずに結晶成長を行っているため、結晶粒界の制御を行っていない。今後、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶においても人工的に制御された粒界を含んだ種結晶からの成長を観察するなどして、各結晶粒界がどの程度固液界面不安定化に影響を及ぼすのかを定量的に調べることにより、混晶半導体多結晶の固液界面不安定化の理解が深まると期待される。

3.3.4 まとめ

本研究では、Si-rich 側の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 融液 ($0 \leq x \leq 0.09$) からの $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 多結晶の一方向成長過程において、固液界面の形状が平坦からジグザグ状へ変化する固液界面不安定化現象が生じる様子を直接観察することに成功した。固液界面不安定化が生じる臨界成長速度を実測し、単結晶を仮定した理論式との比較を行った。多結晶において界面不安定化が生じる臨界成長速度は単結晶の臨界成長速度に比べて小さくなることが明らかとなった。

4. 総括

4.1 本研究のまとめ

本研究では、混晶半導体の固液界面で生じる基礎現象のメカニズムを解明すること目的とし、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶を研究対象として実験を行った。具体的には、凝固過程における組織形成過程の解明、混晶半導体のデンドライト成長メカニズムの解明、および、混晶半導体多結晶の固液界面不安定化現象の解明を目的とした。以下に、それぞれの研究に対して得られた結果をまとめる。

4.1.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程における多結晶組織の形成過程

熱電材料として期待されている Si リッチ側の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶融液から徐冷凝固 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) および急冷凝固 (約 $300^\circ\text{C}/\text{min}$) により作製した多結晶の粒径を比較したところ、両者に大きな差はみられなかった。この原因を解明するために、急冷凝固過程のその場観察実験を試みた。その結果、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶融液を急冷凝固させると、凝固初期に発生する微細なデンドライト状結晶が、冷却過程に再融解することが明らかとなった。この再融解現象の原因を明らかにするために熱力学的考察を行った。その結果、急冷凝固初期に発生する平衡組成からずれた組成を有する結晶の化学ポテンシャルと平衡組成を有する結晶の化学ポテンシャルの差が、この結晶周辺の液相の化学ポテンシャルと平衡組成を有する液相の化学ポテンシャルの差と比較して大きいと、平衡組成に近づけるように再融解することが示唆された。

4.1.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長

純 Si から純 Ge までの広い組成範囲において、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶融液からデンドライト成長する様子を直接観察することに成功した。観察されたデンドライトの組織解析より、ほぼ全てのデンドライト中には2つ以上の双晶界面が観察され、

優先成長方位は $\langle 112 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle$ であった。これは、純 Si および純 Ge のデンドライトと同様の形態であり、金属合金のデンドライトとは成長様式が異なる。本研究で観察された範囲においては、デンドライトの成長速度は初期融液組成よりも双晶界面の間隔に影響すると考えられる。しかしながら、デンドライト成長における成長界面の温度分布や組成分布は本研究ではわかっておらず、これらの影響を考慮した成長モデルの確立が今後必要となる。また、観察例は少ないが、針状結晶の側面から 2 次枝が一定間隔で伸びていくような金属合金のデンドライトに似た結晶の成長も観察された。結晶の組成によっては、このようなデンドライトが発生する可能性も示唆された。

4.1.3 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶融液から、炉内の温度勾配を制御することにより $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 多結晶を一方向凝固させ、平坦な固液界面がジグザグ状界面へと変化する様子を直接観察することに成功した。本研究では、初期 Ge 濃度が 0 ～ 9 at% の Si-rich 側の組成で固液界面不安定化現象を観察することができた。これ以上の高濃度 Ge 組成では、本実験条件では固液界面不安定化が起こる前に平坦な固液界面からデンドライト成長が発現してしまい、不安定化現象の観察には至らなかった。観察された組成範囲で組成的過冷却の理論式で得られる臨界成長速度と実験で得られた固液界面不安定化が発生する臨界成長速度の比較により、実験値は理論値よりも低くなることが分かった。これは、実験を行った多結晶では結晶粒界の影響により固液界面不安定化が単結晶に比較して生じやすいことを示唆している。粒界の構造と固液界面不安定化現象の詳細な相関については、今後さらなる研究が必要である。

4.2 本研究の結論

本研究で得られた結論は以下のとおりである。

- 1) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶融液から急凝固させた場合、凝固初期に発生する結晶の化学ポテンシャルと平衡状態の化学ポテンシャルの差が大きいため、再融解する。その結果、急凝固では微細な多結晶構造が形成されない。
- 2) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライトは純 Si や純 Ge と同様に双晶界面が存在するタイプのデンドライトであり、双晶界面の間隔が狭くなるとデンドライトの成長速度が増加する。
- 3) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶多結晶の一方向凝固において、平坦な固液界面がジグザグ状のファセット界面へと変化する（固液界面不安定化が発生する）臨界成長速度は、単結晶で予測される臨界成長速度より低くなる。

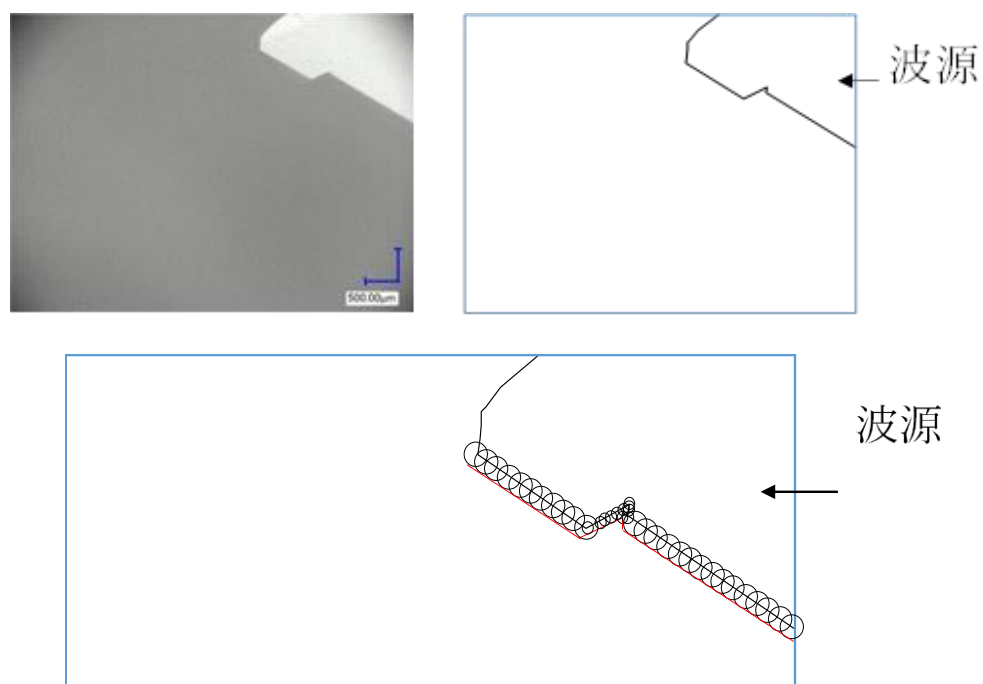
以上、本研究により得られた混晶半導体の凝固過程に生じる基礎現象に関する知見は、結晶成長学の理解の深化に貢献するものである。

4.3 今後の展望

本研究では、全率固溶型状態図を有する $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体を対象として、凝固現象に関する基礎研究を行った。本研究では、それぞれの現象を直接観察することに成功し、凝固過程に何が起きているかを定性的に理解することには成功した。一方、本研究で対象としたような 2 成分系の物質で生じる凝固現象を定量的に理解するためには、結晶成長の様子をリアルタイムで観察するだけでなく、結晶成長に応じて変化する結晶あるいは融液の組成もリアルタイムで観察する必要がある。本研究で用いた実験装置では、光学顕微鏡を用いて試料を観察しており組成を測定する機構が付いていないが、例えば、組成によって輻射率や反射率は異なっているはずであり、それらの違いを組成に変換するようなシステムの開発が必要である。

また、本研究で対象とした $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶だけでなく、多くの半導体材料は固液界面エネルギーの異方性が大きいと、結晶成長表面にファセット面が現れて結晶成長が進行する。本研究で行ったデンドライト成長や固液界面不安定化現象は、ファセット面の形成や双晶界面の形成といった、固液界面エネルギーの異方性に起因する成長カイネティクス（成長速度）の異方性が大きく影響を及ぼす現象である。結晶のマクロな成長形態を予測する手法としては、現在、フェーズフィールド法が最も広く利用されている。フェーズフィールドシミュレーションにより金属合金のデンドライトの形状をよく再現できており、金属合金の凝固組織を予測する手法としてはかなり確立されている[70, 71]。一方、Si や Ge や本研究で行った $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のデンドライトをフェーズフィールド法で再現した例は無く、本手法をファセット性の材料にどこまで適応できるのかは現時点では不明である。界面エネルギーの異方性の大きな物質において、結晶の成長形態を予測するための新たな手法の構築も今後の課題であると考えられる。固液界面エネルギーの異方性が大きければ、結晶成長速度の異方性も大きい。したがって、結晶成長に伴い単位時間に排出される凝固潜熱量やそれによって形成される熱拡散場を物理的に表現する手法を新たに考えるのも興味深い。例えば、ホイヘンスの回折理論

を結晶成長に適用することを考えてみる。ホイヘンスの原理では、「波面上の全ての点から2次球面波が発生し、それらの包絡面が新しい波面を形成する」、としている。これを結晶成長に適用して考えると、図Aのように結晶（あるいは固液界面）を波源とみなすことができる。ある物理量（例えば潜熱量や固液界面エネルギー）に応じて2次球面波の半径を表現できれば、結晶の成長形態を予測できるかもしれないが、いずれにしても今後の更なる検討が必要である。



図A ホイヘンスの原理を結晶成長に適用した場合の概念図。

参考文献

- [1] E. O. Hall, Proceedings of the Physical Society of London, 64B, 747(1951).
- [2] N. J. Petch, J. Iron and Steel Institute, 174, 25(1953).
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRP) 2018.
- [4] 齋藤幸夫、結晶成長、裳華房フィジックスライブラリー、 2002.
- [5] K. A. Jackson: Liquid Metals and Solidification, Amer. Soc. Metals (1958) p. 174.
- [6] Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, 1990.
- [7] L. Vegard, Zeitschrift für Physik. 5, 17(1921).
- [8] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A 43, 3161 (1991).
- [9] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963).
- [10] F. Schäffler, Semicond. Sci. Technol. 12, 1515 (1997).
- [11] Silicon, Germanium, and Their Alloys, Ed. G. Kissinger and S. Pizzini, CRS Press, Boca Raton, Florida, United States, 2015.
- [12] E. A. Fitzgerald et al., Appl. Phys. Lett. 59, 811 (1991).
- [13] T. Vogelsang and K. R. Hofmann, Appl. Phys. Lett. 63, 186 (1993).
- [14] J. Welser, J. L. Hoyt, S. Takagi, and J. F. Gibbons, IEDM Tech. Dig., pp.373-376 (1994).
- [15] W. Pan, K. Fujiwara, N. Usami, T. Ujihara, K. Nakajima, and R. Shimokawa, J. Appl. Phys. 96, 1238 (2004).
- [16] N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, M. Tayanagi, K. Ohdaira, and K. Nakajima, Solar Energy Materials and Solar Cells 91, 123 (2007).
- [17] W. Miller et al., J. Cryst. Growth **310**, 1405 (2008).
- [18] P. von Ballamoos, H. Halloin, G. Skinner, R. Smither, J. Paul, N. Abrosimov, J. Alvarez, P. Astier, P. Bastie, D. Barret, A. Bazzano, A. Boutonnet, P. Brousse, B. Cordier, T. Courvoisier, G. Dicocco, A. Giuliani, B. Hamelin, M. Hernanz, P. Jean, J. Isern, J. Knödseder, P. Laurent, F. Lebrun, A. Marcowith, V. Martinot, L. Natalucci, J. Olive, R. Pain, R. Sadat, H. Sainct, P. Ubertini, and G. Vedrenne, SPIE proc. (Intl. Soc. for Optical Engeneering) 5168 (2004).
- [19] L. Yang, Z.-G. Chen, M. S. Dargusch, and J. Zou, Adv. Energy Mater. 8, 1701797 (2018).
- [20] J. H. Yang, T. Caillat, MRS Bull. 31, 224 (2006).
- [21] G. H. Rinehart, Prog. Nucl. Energy 39, 305 (2001).
- [22] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, J. Phys. Chem. 68, 3021 (1964).
- [23] N. V. Abrosimov, S. N. Rossolenko, V. Alex, A. Gerhardt, W. Schröder, J. Crystal

Growth 166, 657 (1995).

[24] I. Yonenaga, J. Crystal Growth 275, 91 (2005).

[25] I. Yonenaga and T. Ayuzawa, J. Crystal. Growth 297, 14 (2006).

[26] N. V. Abrosimov, V. N. Kurlov, R. Schevli, and J. Winkler, Crystal Research & Technology 55, 1900097 (2020).

[27] A. Barz, P. Dold, U. Kerat, S. Recha, K. W. Benz, M. Franz, and K. Pressel, J. Vacuum Science & Technology B 16, 1627 (1998).

[28] N. Usami, M. Kitamura, K. Obara, Y. Nose, T. Shishido, and K. Nakajima, J. Crystal Growth 284, 57 (2005).

[29] A. C. Wagner, A. Croell, and H. Hillebrecht, J. Crystal Growth 448, 109 (2016).

[30] D. Labrie, A. E. George, M. Jamieson, S. Obruchkov, J. P. Healey, B. E. Paton, and, M. Z. Saghir, International Journal of Materials & Product Technology 22, 105 (2005).

[31] M. Yildiz, S. Dost, and B. Lent, J. Crystal Growth 280, 151 (2005).

[32] S. Adachi, Y. Ogata, N. Koshikawa, S. Matsumoto, K. Kinoshita, I. Yoshizaki, T. Tsuru, H. Miyata, M. Takayanagi, and S. Yoda, J. Crystal Growth 280, 372 (2005).

[33] K. Kinoshita, Y. Arai, O. Nakatsuka, K. Taguchi, H. Tomioka, R. Tanaka, and S. Yoda, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 04DH03 (2015).

[34] I. Yonenaga, T. Taishi, Y. Ohno, and Y. Tokumoto, J. Crystal Growth 312, 1065 (2010).

[35] A. Vishwakarma, S. Bathula, N.S. Chauhana, R. Bhardwaj, B. Gahtori, A.K. Srivastava, A. Dhar, Curr. Appl. Phys.18, 1540e1545 (2018).

[36] Y. Su, J. Lu, D. Villaroman, D. Li, B. Huang, Nano Energy 48, 202e210 (2018).

[37] R. Basu, S. Bhattacharya, R. Bhatt, M. Roy, S. Ahmad, A. Singh, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, D.K. Aswal, S. Gupta, J. Mater. Chem. A 2, 6922e6930 (2014).

[38] K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, A. Nomura, T. Ujihara, T. Shishido, and K. Nakajima, J. Crystal Growth 275, 467 (2005).

[39] K. Kinoshita, Y. Arai, T. Tsukada, Y. Inatomi, H. Miyata, and R. Tanaka, J. Crystal Growth 417, 31 (2015).

[40] N. Armour and S. Dost, J. Crystal Growth 401, 753 (2014).

[41] E. O. Hall. Proc. Phys. Soc. London 64B, 747 (1951).

[42] N. J. Petch, J. Iron and Steel Institute 174, 25 (1953)

[43] D. Turnbull, Contemp. Phys. 10, 473 (1969).

[44] N. Liu, G. Yang, Y. Chen, D. Chen, C. Yang, and Y. Zhou, Physica B 387, 151 (2007).

[45] M. Brochu and G. Portillo, Mater. Trans. 54, 934 (2013).

[46] K. Eckler, A. F. Norman, F. Gärtner, A. L. Greer, D. M. Herlach, J. Crystal Growth

- 173, 528 (1997).
- [47] J. F. Li, Y. H. Zhou, G. C. Yang, *Mater. Sci. Eng. A* 277, 161 (2000).
- [48] W. W. Mullins, and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964).
- [49] R. Gotoh, et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 021903 (2012).
- [50] K. K. Hu, K. Maeda, K. Shiga, H. Morito, and K. Fujiwara, *Materialia* 7, 100386 (2019).
- [51] J. Strickland, B. Nenchov, and H. Dong, *Crystals* 10, 627 (2020).
- [52] E. Billig, *Proc. R. Soc. A* **229**, 346 (1955).
- [53] R. S. Wagner, *Acta Metall.* 8, 57 (1960) .
- [54] D. R. Hamilton and R. G. Seidensticker, *J. Appl. Phys.* 31, 1165(1960) .
- [55] D. L. Barrett, E. H. Myers, D.R. Hamilton, and A. I. Bennett, *J. Electrochem. Soc.* 118, 952 (1971) .
- [56] C. F. Lau and H. W. Kui, *Acta Metall. Mater.* 39, 323 (1991) .
- [57] Nagashio, K., Murata, H., & Kuribayashi, K. *Acta Mater.* **52**, 5295 (2004).
- [58] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, and K. Nakajima, *Scr. Mater.* **57**, 81 (2007).
- [59] T. Soares et al., *Adv. Eng. Mater.* 22, 1901592 (2020).
- [60]河野優人, 修士論文 (2018 年) .
- [61] K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki, and K. Nakajima, *J. Crystal Growth* **262**, 124 (2004).
- [62] I. Yonenaga, T. Akashi, T. Goto, *J. Phys. Chem. Solids* 62, 1313 (2001).
- [63] Y. Hayakawa, M. Arivanandhan, Y. Saito, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, A. Tanaka, C. Wen, Y. Kubota, T. Nakamura, D. K. Aswal, S. Bhattacharya, Y. Inatomi, H. Tatsuoka, *Thin Solid Films* 519, 8532 (2011).
- [64] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys 2nd Edition*, Taylor & Francis, 2004.
- [65] K. Fujiwara, K. Maeda, G. Sazaki, N. Usami, and K. Nakajima, *Phys. Rev. Lett.* 101, 055503 (2008).
- [66] M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami, and K. Nakajima, *Phys. Rev. B* 80, 174108 (2009).
- [67] K. Fujiwara, R. Gotoh, X. Yang, H. Koizumi, J. Nozawa, and S. Uda, *Acta Mater.* 59, 4700 (2011).
- [68] K. Shiga, L. Billaut, K. Maeda, H. Morito, and K. Fujiwara, *AIP Advances* 8, 075121 (2018).
- [69] X. Yang, K. Fujiwara, N. V. Abrosimov, R. Gotoh, K. Maeda, J. Nozawa, H. Koizumi, A. Kwasniewski, and S. Uda, *Applied Physics Letters* 100, 141601 (2012).
- [70] 上羽牧夫, 結晶成長のしくみを探る -その物理的基礎-, 共立出版 (2002) .
- [71] R. Kobayashi, *Exp. Math.* 3, 59 (1994).

謝辞

藤原研究室に 5 年間に在籍できたのも、東北大学大学院を無事に卒業できたのも家族からの多大なる支援を受けたからです。特に、経済面では全面的に支援をさせてもらったことで結晶成長の研究に専念することができました。このことが本論文の完成に至り、東北大学大学院の卒業に繋がったと思います。誠に有難うございました。また、家族に限らず、研究室の職員方にも結晶成長の研究に専念できるように多大なる支援を受けました。藤原航三教授、前田健作助教からは、右も左も分からない私に懇切丁寧に指導させて頂きました。特に、藤原航三教授には、ほぼ片時も離れずに指導や物理現象のメカニズムの解明に向けて活発な議論をさせて頂きました。これにより、結晶成長の研究の奥深さに気が付させて頂いたり、研究に対しての向き合い方をより理解することができました。これを今後に活かしていきたいと思います。また、藤原研究室の今野恭子事務補佐員には書類等の締め切りや受渡しをさせて頂いたことにより、物事が円滑に進ませて頂きました。誠に有難うございました。

2021 年 高倉元気

論文リスト

- 1) “Instability of crystal/melt interface in Si-rich SiGe”, M. Mokhtari, K. Fujiwara, G. Takakura, K. Maeda, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, J. Applied Physics 124, 085104 (2018).
- 2) “Crystallization and re-melting of Si_{1-x}Ge_x alloy semiconductor during rapid cooling”, M. Arivanandhan, G. Takakura, D. Sidharth, K. Maeda, K. Shiga, H. Morito, K. Fujiwara, J. Alloys and Compounds 798, 493-499 (2019).
- 3) “Solidification processes of Si_{1-x}Ge_x alloy”, 作成中